UNIVERSITÉ D'AIX - MARSEILLE

FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

N° D'ORDRE :

THÈSES

présentées à

LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE

pour obtenir le grade de docteur ès Sciences Physiques

par

Henri PATIN

PREMIERE THESE :

ETUDE DE LA DIFFUSION VERTICALE DE TRANSLATION DANS LES LIQUIDES PAR EMPLOI D'UN REFRACTOMETRE INTERFERENTIEL ENREGISTREUR APPLICATIONS DIVERSES

DEUXIEME THESE :

Propositions données par la Faculté

soutenues le devant la Commission d'examen

MM. E. CALVET Président

P. ROUARD
G. CARPÉNI
} Examinateurs

1960

UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

N° D'ORDRE :

THÈSES

présentées à

LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE

pour obtenir le grade de docteur ès Sciences Physiques

par

Henri PATIN

PREMIERE THESE :

ETUDE DE LA DIFFUSION VERTICALE DE TRANSLATION DANS LES LIQUIDES PAR EMPLOI D'UN REFRACTOMETRE INTERFERENTIEL ENREGISTREUR APPLICATIONS DIVERSES

DEUXIEME THESE :

Propositions données par la Faculté

soutenues le devant la Commission d'examen

MM. E. CALVET Président

P. ROUARD, G. CARPÉNI } Examinateurs

15/62

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de Marseille, sous la direction de M. le Professeur E. Calvet.

Nous exprimons notre respectueuse reconnaissance à M. le Professeur E. Calvet pour les précieux conseils qu'il nous a prodigués et nous n'aurions garde d'oublier combien nous lui devons pour notre formation scientifique. Nous le prions de trouver ici l'assurance de notre fidèle attachement et nous lui disons toute notre gratitude.

Il nous est agréable de remercier M. le Professeur A. Tian pour l'intérêt qu'il n'a jamais cessé de nous témoigner.

Nous sommes heureux également de remercier M. E. Thibon, ancien Directeur du Laboratoire d'Etude de l'Alumine à la Compagnie Péchiney (Gardanne) qui nous a si utilement conseillé pour notre étude sur l'alumine.

Enfin nous ne saurions oublier tous nos collègues de laboratoire avec lesquels nous avons très amicalement collaboré.

Nous tenons à assurer de notre vive gratitude M. le Doyen P. Rouard et M. le Professeur G. Carpéni qui ont bien voulu accepter de juger cette thèse.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547027_0031

INTRODUCTION

Cette thèse constitue le développement d'une méthode d'étude de la diffusion verticale de translation dans les liquides mise au point par E. Calvet il y a quelques années. L'auteur avait déjà à l'époque mis en évidence l'intérêt que présentait la double possibilité d'étudier systématiquement la totalité du champ diffusif au cours du temps et de connaître en chaque point l'ordre d'interférence, par conséquent la concentration instantanée. Malgré cela ce procédé n'a fait l'objet que de très rares applications.

Nous avons réalisé une étude totale du processus de diffusion dans le temps et dans l'espace, avec des solutions diffusantes aussi bien diluées que concentrées afin d'avoir quelques renseignements sur la valeur du coefficient de diffusion défini par l'équation classique de Fick $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$. *Les conséquences déduites de cette étude permettent en particulier de calculer le rayon moyen des particules diffusantes; nous avons fait ce calcul plus spécialement dans le cas de solutions alumino-sodiques à forte teneur en soude et la variation en fonction du temps de ce rayon fournit quelques indications sur le mécanisme de décomposition spontanée de ces solutions.*

Le parallélisme des lois de la diffusion matérielle et de la conduction de la chaleur nous a suggéré d'effectuer des expériences analogiques entre ces deux sortes de phénomènes. Dans certains cas, l'interféromètre permet de « voir » en quelque sorte l'état du système en évolution et cet instrument apparaît alors comme un outil complémentaire du microcalorimètre, que ce soit pour des études purement théoriques de thermocinétique ou pour des études physico-chimiques.

D'une manière générale les processus de diffusion sont des phénomènes extrêmement lents et le facteur temps reste primordial; il en résulte que pour chaque type d'expériences il faudra parfois attendre plusieurs mois pour avoir un nombre suffisant de clichés exploitables. C'est là un désavantage de cette technique, duquel il faut s'accommoder, car le processus diffusif est le plus souvent l'un des meilleurs modes d'interprétation du phénomène envisagé.

Souhaitons que les quelques développements qui vont suivre, basés sur la méthode de l'enregistrement continu de la diffusion dans les liquides, justifient un plus large essor de ce procédé d'investigation.

PREMIERE PARTIE

GÉNÉRALITÉS

Si, dans un système complètement isolé du milieu extérieur et renfermant des constituants miscibles les uns dans les autres, existe initialement un gradient de concentration en un point pour un ou plusieurs de ses constituants, ceux-ci se déplaceront et au bout d'un temps convenable leur concentration sera devenue uniforme. C'est ce processus d'évolution d'un système hétérogène qui tend à se transformer en système homogène qui constitue la diffusion. Le déplacement des particules diffusives est produit par l'agitation thermique et il est convenu de dénommer ce type de diffusion sous le nom de « diffusion de translation ».

Fick, le premier, énonça les lois de la diffusion de translation. En réalité, cet auteur émit l'hypothèse, vérifiée d'ailleurs par l'expérience, que les deux phénomènes, diffusion matérielle et conduction thermique, étaient analogues et qu'il était possible d'appliquer à la diffusion les équations de la chaleur.

En effet, bien souvent, certains phénomènes physiques, matériellement très différents, obéissent à une même loi mathématique. C'est ainsi que l'équation aux dérivées partielles du second ordre :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = K\left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2}\right)$$

qui indique que θ est une fonction des coordonnées spatiales x, y, z et d'une variable t (généralement le temps), K étant une constante caractéristique de la nature du corps en expérience, se retrouve dans la conduction de la chaleur. Elle constitue alors l'équation de Fourier. De même pour un processus de diffusion, la loi de Fick s'exprimera par une équation semblable à celle de Fourier.

Ainsi θ représentera la température T ou la concentration c suivant qu'il s'agit d'un phénomène thermique ou d'un phénomène diffusif, tandis que la constante K sera respectivement désignée par α ou D.

L'équation de la chaleur et l'équation de la diffusion

Dans l'équation de Fourier, T désigne la température, t le temps, x, y, et z les coordonnées géométriques. La diffusivité thermique α, au sens de Kelvin, est introduite à partir de la chaleur spécifique c, de la densité ρ du

corps et de la conductivité thermique k de la substance qui constitue ce corps par la relation :

$$\alpha = \frac{k}{c\rho}$$

k est numériquement égal à la quantité de chaleur qui s'écoule par unité de temps à travers l'unité d'aire d'une plaque d'épaisseur unité présentant une différence de température unité entre ses faces. Plus simplement, le flux de chaleur s'écrira :

$$f_x = -k \frac{\partial T}{\partial x}$$

où la différentiation est faite suivant la normale menée extérieurement à la surface isotherme, c'est-à-dire dans le sens des températures décroissantes.

Dans la seconde loi de Fick t, x, y, z représentent respectivement le temps et les coordonnées géométriques de position, D est dit le « coefficient de diffusion ». D est la constante de proportionnalité de la première loi de Fick qui indique que le transport J à travers un plan de référence est proportionnel au gradient de concentration $\frac{\partial c}{\partial x}$, soit $J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$. Cette équation montre que le vecteur courant de diffusion est de direction opposée au gradient de concentration. D'autre part, D est numériquement égal à la quantité de substance qui traverse par unité de temps l'unité d'aire d'une couche d'épaisseur unité quand la concentration du corps dissous présente une différence de concentration unité entre les faces de cette couche.

Pour un milieu, une pression et une température donnés D est usuellement à peu près constant, mais si D dépend de la concentration et par conséquent des coordonnées de position l'équation $\frac{\partial c}{\partial t} = D \text{ div grad } c$ deviendra

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div } (D \text{ grad } c).$$

Généralement, on est conduit, à partir des données expérimentales, à calculer par extrapolation une valeur de D désignée par D_0 dite à concentration nulle; mais cette valeur présente un intérêt tout relatif car pratiquement on ne sait pas le plus souvent quelle est la relation qui relie le coefficient de diffusion à la concentration; aussi certains auteurs préfèrent-ils donner la valeur de D pour une concentration moyenne. De plus, s'il est possible de calculer D en un point bien défini du champ de diffusion, il en résultera, qu'en dehors des conditions extérieures qui agissent sur le processus de diffusion telles la température et la pression, il sera également nécessaire de préciser pour toute valeur de D ainsi déterminée les coordonnées spatiales et de temps qui définissent la position du point envisagé dans le champ diffusif.

Enfin, le coefficient de diffusion peut dépendre en plus de la concentration, du gradient de concentration, le calcul du coefficient de diffusion vrai, extrapolé à concentration et à gradient nuls, est possible mais les calculs numériques sont longs et compliqués. D'ailleurs les systèmes réels que l'on a à envisager ne sont ni à concentration nulle, ni à gradient nul.

Il faut bien souligner que les équations précédentes se rapportent à des milieux isotropes dont les propriétés sont les mêmes dans toutes les

directions. Pour la chaleur le milieu sera un solide isotrope et homogène, pour la diffusion le milieu sera un gaz ou un liquide. Dans tout ce qui suit nous supposerons que nous avons toujours à faire à un état liquide et que la condition d'isotropie du milieu est satisfaite.

D'autre part, si l'étude de la chaleur dans un système tridimensionnel ne présente pas a priori de difficulté expérimentale, il n'en est pas de même pour l'étude de la diffusion. Dans ce dernier cas, il ne peut y avoir diffusion dans un plan horizontal que si, initialement, il existe dans ce plan un gradient de concentration. Or, cette condition initiale est matériellement impossible à réaliser en même temps qu'un gradient de concentration vertical, car alors au phénomène de diffusion tridimensionnel se superpose un phénomène de sédimentation beaucoup plus important. Nous étudierons donc uniquement la diffusion monodimensionnelle suivant la verticale du lieu.

Méthodes expérimentales

Les méthodes utilisées pour mesurer le coefficient de diffusion D dans les liquides sont nombreuses, mais aucune n'a pu s'imposer et se généraliser. Il est vrai que chaque auteur étudie bien souvent un cas très particulier de manière à pouvoir obtenir une solution de l'équation différentielle de diffusion satisfaisant à des conditions initiales et au contour bien définies. Ces méthodes diffèrent entre elles par le mode de mesure de la concentration et le degré de précision demandé. Les plus simples consistent à diviser le système qui est le siège du processus diffusif en différentes couches, à analyser ces couches et à déterminer D pour la concentration moyenne de chaque couche; les plus compliquées permettent d'obtenir directement l'enregistrement non seulement de la concentration en fonction de la cote dans la cellule de diffusion mais encore du gradient de concentration. Dans les traités classiques, on trouvera toute une bibliographie sur les diverses méthodes.

Mais toutes ces méthodes sont sous la dépendance du facteur temps car le phénomène de diffusion est un des plus lents qu'ils soient. Dans le cas des liquides, la lenteur du processus est extrême et il est nécessaire de laisser évoluer le système diffusif pendant de nombreuses heures et le plus souvent pendant plusieurs jours pour obtenir des valeurs expérimentales en nombre suffisant. Tout ceci est un sérieux désavantage pour l'étude de la diffusion; c'est la raison pour laquelle les données numériques sont éparses et peu nombreuses.

Les valeurs les plus précises ont été obtenues par les méthodes optiques car la grande sensibilité de ces méthodes leur a permis de prendre une place de choix dans l'étude des phénomènes physico-chimiques lents. Ces phénomènes tels que la diffusion d'un liquide dans un autre liquide, la sédimentation, l'électrophorèse, sont accompagnés d'une très faible modification des propriétés physiques ou chimiques du milieu et l'étude d'une des ces propriétés demande, par conséquent, l'emploi d'une méthode de haute sensibilité. Parmi les propriétés physiques seul l'indice de réfraction est une grandeur facilement mesurable avec grande précision et à l'heure actuelle la mesure de sa variation en fonction du temps s'est grandement développée et permet l'analyse des processus de diffusion ou de types analogues... Malheureusement, au cours de ces dernières années, peu de mesures de diffusion dans les liquides ont été faites, la plupart des chercheurs préférant recourir à l'électrophorèse où l'évolution des systèmes en expérience est considérablement plus rapide.

En effet, les procédés optiques utilisés en diffusion permettent également sans modification majeure l'étude de l'électrophorèse ouvrant ainsi un champ tout à fait nouveau où dans un laps de temps bien plus court il est possible de recueillir de nombreux résultats. Il en résulte que les données que l'on possède sur les constantes de diffusion concernent seulement quelques substances dont on a déterminé les coefficients de diffusion moyens correspondant à des intervalles de concentration assez étroits; les mesures faites sur de faibles concentrations sont rares, tandis qu'on ne possède que peu de données pour des solutions moyennement concentrées.

Notre étude de la diffusion de translation verticale dans les liquides à l'aide de l'interféromètre enregistreur aura pour but de montrer qu'il est possible, en dehors de l'étude théorique pure de la diffusion, d'obtenir des renseignements analogiques sur la conduction de la chaleur, d'en déduire une méthode bien plus rapide pour la mesure de la valeur moyenne de D, enfin d'étudier l'évolution de toute phase liquide, même concentrée, et d'en obtenir quelques indications sur sa structure. Le procédé mis en jeu a l'avantage de permettre une étude systématique de tout le champ de diffusion à la fois dans le temps et dans l'espace.

DEUXIEME PARTIE

PRINCIPE DE LA MÉTHODE UTILISÉE TECHNIQUE ET APPAREILLAGE

Le principe général des méthodes optiques est la détermination en fonction du temps et de la cote, dans une cellule où se produit le phénomène diffusif étudié, de l'indice de réfraction du milieu. La méthode s'applique plus particulièrement aux liquides, mais est encore valable pour les gaz. On utilise des réfractomètres interférentiels dérivés soit du réfractomètre interférentiel classique à double fente d'Young (plus généralement dénommé interféromètre Rayleigh-Philpot-Calvet suivant la nomenclature de H. Svensson [1]), soit du dispositif des deux miroirs de Jamin. Les systèmes optiques sont plus ou moins compliqués, afin d'obtenir des tableaux de franges d'équiréfringence permettant de relier entre elles de la façon la plus commode possible les trois variables essentielles : concentration, cote, temps. En électrophorèse il est courant d'avoir des appareils qui, par des dispositifs optiques appropriés, donnent quasi-directement le gradient de certaines de ces trois variables. Tous ces appareils ne donnent des interférogrammes qu'à une époque bien déterminée du processus physique étudié; si l'on veut effectuer une étude en fonction du temps il est dès lors nécessaire de multiplier les clichés.

La méthode de E. Calvet

a) *Son principe.*

Dès 1945, E. Calvet [2] utilisait un interféromètre à double fente d'Young auquel il adjoignait un système enregistreur. Si la fente de l'enregistreur photographique est parallèle à la double fente disposée verticalement les interférogrammes obtenus représentent sur le plan de coordonnées (temps, cote) des courbes d'équiréfringence. Autrement dit, ce procédé fournit ainsi l'enregistrement de la surface $f(c, x, t) = 0$ en courbes de niveau $c = C^{te}$ sur le plan (x, t), c représentant la concentration à l'instant t et à la cote x d'une cellule où se produit un processus quelconque de diffusion verticale. Ceci suppose que la différence de concentration initiale entre les deux solutions que l'on fait diffuser l'une dans l'autre est petite et que dans cet intervalle de concentration il est possible d'admettre la proportionnalité de l'indice de réfraction à la concentration. On obtient ainsi la distribution des concentrations dans toute la cellule de diffusion pendant tout le temps que dure cette diffusion, c'est pourquoi ces courbes de niveau peuvent être considérées comme

des « courbes d'équiréfringence intégrales » dans la classification de H. Svensson [1] des divers appareils optiques d'étude de la diffusion.

b) *Ses avantages.*

Nous avons déjà signalé l'importance du facteur temps dans les phénomènes de diffusion en insistant sur le fait que dans un intervalle de temps donné on ne peut obtenir qu'un petit nombre de résultats. L'enregistrement offre alors un premier avantage; alors que dans les expériences de diffusion ou d'électrophorèse, des clichés photographiques du tableau de franges sont pris au bout de temps convenables, par exemple 800, 1 200, 3 000 secondes, le dispositif de E. Calvet fournit un cliché unique correspondant à toute la durée de l'expérience [3]. Mais le plus grand avantage est le suivant : tandis qu'en l'absence d'enregistrement il n'est pas possible de connaître l'ordre d'interférence car au cours du temps les franges défilent et leur nombre exact n'est pas connu (à moins de compter visuellement ces franges, ce qui n'est pratiquement pas possible), au contraire, avec notre dispositif, toutes les franges sont enregistrées et l'ordre d'interférence est connu à chaque instant et en chaque point de la cellule de diffusion [4]. Ceci permet d'utiliser de la lumière monochromatique, alors que bien souvent dans le dispositif d'Young la lumière blanche est employée afin d'avoir une frange centrale blanche et de déterminer ainsi l'ordre d'interférence; d'autre part, comme il n'est plus nécessaire d'avoir cette frange centrale blanche comme référence (l'existence d'un tableau initial de franges est, de plus, sans importance) on peut modifier le dispositif interférentiel et utiliser au lieu de la double fente d'Young, le système des deux miroirs de Jamin. Dans ces conditions l'emploi de l'interféromètre Jamin n'entraîne pas de complications du système optique contrairement à ce qui se passe pour certains appareils du même type qui, n'enregistrant pas, doivent disposer d'un système optique de lames complémentaires pour permettre la détermination du nombre d'ordre d'interférence [5].

Ajoutons que, bien souvent, les solutions étudiées peuvent absorber beaucoup de lumière et que seul un interféromètre Jamin peut convenir, car l'intensité de la lumière provenant directement de la fente source est plus grande [5] que dans le cas de l'interféromètre Young-Rayleigh où les faisceaux lumineux proviennent de la double fente, jouant en quelque sorte le rôle de source secondaire.

Principe de l'appareil interférentiel de Jamin

L'emploi de l'interféromètre Jamin est déjà bien ancien; il a surtout servi, au début, pour les nombreuses déterminations de l'indice de réfraction des gaz. Rappelons brièvement le principe de cet instrument [6, 7], basé sur l'observation des franges de Brewster vues non pas par réflexion, mais par transmission [8]. Les miroirs sont des parallélépipèdes rectangles d'épaisseur identique, taillés dans un même bloc de verre relativement épais (nous disposons de deux jeux d'épaisseur respective : 1,60 et 3,15 cm) et argentés sur leur face postérieure.

Un faisceau de lumière monochromatique dont tous les rayons sont parallèles et strictement horizontaux attaque le premier miroir de Jamin sous une incidence de 45° (voir figure 1). Ce faisceau se dédouble par réflexion sur la face antérieure non argentée et sur la face postérieure argentée du premier

miroir de Jamin. Ces deux faisceaux partiels arrivant sur le second miroir de Jamin exactement parallèle au premier miroir et lui faisant face, se superposent et leur chemin optique est le même. Une double cuve de diffusion à faces parallèles est interposée sur le trajet des faisceaux partiels de telle manière que chacun d'eux traverse respectivement une des deux cellules. Si ces deux cellules sont remplies par des liquides à l'état homogène mais d'indices différents, les faisceaux partiels en superposant présenteront la même différence de marche sur toute la hauteur de la cuve et seule l'intensité de la lumière sera modifiée. Mais si, de plus, dans une cellule existe un processus quelconque de diffusion, les faisceaux présentent à la sortie de la cuve une différence de marche, fonction du niveau dans les deux cellules, et en interférant donnent un tableau de franges horizontales. Un système optique approprié projette ce tableau de franges sur la fente verticale d'un enregistreur.

Pratiquement, l'une des cellules dite « cellule-laboratoire » est réservée au liquide dans lequel se produit le processus de diffusion verticale, l'autre dite « cellule de référence » ou « cellule-témoin » renfermant un liquide à l'état homogène. L'indice de la cellule-témoin doit être voisin de la valeur moyenne de l'indice de la cellule-laboratoire. En effet, la différence de concentration entre les deux cellules pour un niveau donné, doit demeurer petite pour que l'on puisse admettre qu'elle est proportionnelle à la différence d'indice, donc à la différence de chemin optique. Il en est de même dans le cas d'une diffusion de deux solutions superposées dans la cellule d'expérience. Par ailleurs, le nombre de franges apparaissant ne dépendant que de la différence de concentration entre ces deux solutions, le dépouillement de l'interférogramme se trouvera facilité si les franges ne sont pas trop serrées et pas trop nombreuses, c'est-à-dire si la différence des concentrations entre les deux solutions diffusantes n'est pas trop grande. C'est ainsi que, pour une cuve de 2,059 cm d'épaisseur et la raie 5455 Å, la diffusion dans l'eau d'une solution à 3 % en poids de saccharose pur dans l'eau bidistillée donne 161 franges noires. La cellule-témoin peut être remplie indifféremment soit d'une solution homogène de saccharose à 3 %, soit d'eau bidistillée.

D'une manière générale un gradient de concentration, donc un gradient d'indice, existera dans la cellule d'expérience. Or, tout rayon lumineux strictement horizontal, qui traverse un milieu d'indice variable, subit une déviation verticale du côté des plus forts indices. Pour éviter cette aberration, E. Calvet forme sur le plan de l'émulsion photographique l'image du plan médian de la cuve [3]. Plus récemment, H. Svensson, par un calcul tout à fait général a démontré qu'il était possible d'éliminer les aberrations du second ordre au sens de Wiener par un arrangement convenable du système optique, arrangement d'ailleurs semblable au nôtre [9].

Description de l'appareil

En général, les expériences de diffusion durent un temps assez long, quatre à huit jours en moyenne, ce qui nécessite une stabilité rigoureuse de l'ensemble de l'appareil. Toute vibration étant éliminée, il faut encore assurer une température uniforme et constante. La recherche d'une salle à température constante et d'un plancher dépourvu de vibrations nous a conduit à installer l'interféromètre dans une cave. Si de nombreux auteurs, ayant à effectuer des mesures de diffusion, ont déjà opéré dans des caves pour recher-

cher une température quasi-constante, très peu ont insisté sur l'intérêt et l'importance que présente la stabilité de l'appareil. Pour l'étude de l'effet Raman l'emploi de tables antivibratoires est devenu classique, alors que les temps de pose sont d'une huitaine d'heures. L'emploi d'une telle table est également essentiel dans l'étude de la diffusion et nous allons donner quelques indications sur la façon dont nous avons pu obtenir une stabilité parfaite.

Le banc d'optique proprement dit a la forme d'un Z à angles droits. La complexité du montage optique demandant l'utilisation d'un grand nombre de supports relativement lourds, le banc d'optique par lui-même ne peut avoir une rigidité suffisante et subit alors un fléchissement entraînant au bout d'un certain temps un déréglage de l'appareil. Aussi, le banc est-il posé sur de grosses poutres de fer à ailes; ces poutres ont été soudées électriquement entre elles, ce qui réalise ainsi une plateforme de grande rigidité. Tout cet ensemble est supporté par cinq colonnes de béton de section carrée de 50×50 cm et 60 cm de haut, élevées à partir d'un socle bétonné également en forme de Z. Ce socle a 50 cm de large, 50 cm d'épaisseur et 435 cm de longueur; il repose sur un lit de sable sec de 20 cm d'épaisseur dans une fosse cimentée creusée dans le sol. Le socle est isolé verticalement de la fosse par des plaques de liège comprimé de 5 cm d'épaisseur. On obtient ainsi un bloc antivibratoire de grande rigidité pesant quelques six tonnes. Ces précautions ne sont pas superflues et elles nous permettent d'obtenir des enregistrements dont la durée peut atteindre un mois sans qu'il soit possible de constater des perturbations dues à des chocs, des vibrations ou des fléchissements.

Les supports sont d'un type déjà décrit dans [10]; ils comportent six degrés de liberté indépendants les uns des autres, à savoir les trois coordonnées spatiales soit translation horizontale, transversale, verticale et trois degrés complémentaires rotation autour de la verticale, de l'horizontale et du centre défini par les trois coordonnées premières.

Le système optique (voir figure 1) comprend :

a) sur la première partie du banc :

— une lampe à vapeur de mercure dont l'arc est vertical;

— un condenseur formant l'image de l'arc vertical de la lampe sur une fente horizontale fine de largeur réglable. Cette fente est précédée d'un diaphragme et se trouve au foyer d'un objectif astronomique qui donne un faisceau de rayons parallèles strictement horizontaux ;

— un filtre monochromatique, généralement un filtre interférentiel soit pour la raie verte du mercure, soit pour la raie indigo ;

— une fente verticale de largeur réglable limitant la largeur du faisceau;

— le premier miroir de Jamin, faisant un angle de 45° avec l'axe optique du système précédent; ce miroir dédouble le faisceau lumineux et le renvoie sur la deuxième partie transversale du banc où se trouve la cuve de diffusion. Chaque faisceau partiel traverse une des cellules de la double cuve.

b) sur la troisième partie du banc :

— le deuxième miroir de Jamin, formant un angle de 45° avec l'axe du banc, disposé de façon à être rigoureusement parallèle au premier miroir et lui faisant face; ce miroir superpose les deux parties du faisceau primitivement dédoublé par le premier miroir ;

— un objectif astronomique qui forme l'image du plan médian de la cuve sur le plan de l'émulsion photographique ;

— un diaphragme pour éliminer les faisceaux parasites dus aux réflexions multiples successives sur les différentes faces des miroirs ;

— une lentille cylindrique d'axe vertical pour condenser la lumière sur la fente de l'enregistreur. Cette fente est aussi voisine que possible de l'émulsion photographique ;

— un enregistreur photographique à fente verticale très fine pourvu d'un grand jeu de vitesses depuis 1 tour/heure à 1 tour/mois, un tour correspondant au déroulement de 30 cm de film photographique.

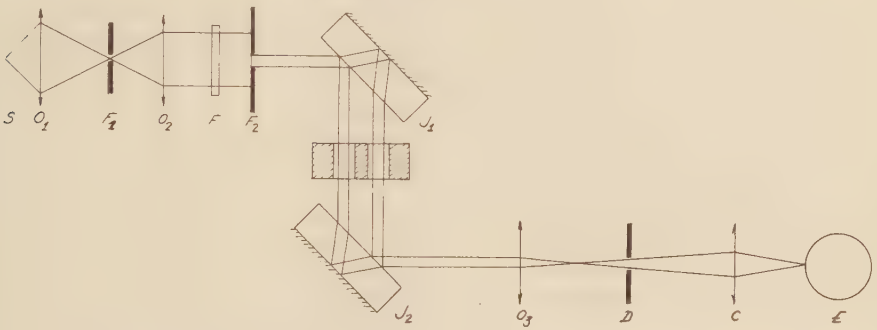


FIGURE 1

Schéma de l'appareil interférentiel utilisant les miroirs de Jamin

S : source lumineuse — O_1 : collimateur — O_2 et O_3 : objectifs astronomiques — F_1 : fente horizontale — F : filtre — F_2 : fente verticale — J_1 et J_2 : miroirs de Jamin — D : diaphragme — C : lentille cylindrique — E : enregistreur.

Le montage précédent correspond à une utilisation dynamique de l'interféromètre. Il est possible de l'utiliser en statique. Il suffit d'interposer sur la troisième partie du banc, entre le diaphragme et la lentille cylindrique, un prisme à réflexion totale qui renvoie le faisceau lumineux transversalement dans la direction d'un banc d'optique complémentaire portant une chambre photographique tel que le plan de l'émulsion soit le conjugué optique du plan médian de la cuve de diffusion. Ce banc complémentaire n'a pas besoin d'avoir la stabilité du premier banc car ici les expériences ne durent au maximum que quelques secondes, temps strictement nécessaire à la prise d'une photographie du tableau de franges.

L'enregistrement du tableau de Franges

C'est là une des grandes originalités du dispositif de E. Calvet.

Supposons tout d'abord que les deux cellules de la cuve de diffusion soient remplies chacune par un liquide à l'état homogène, les deux liquides ayant des indices très voisins. Dans ces conditions, la différence de marche des deux faisceaux partiels lumineux traversant respectivement les cellules sera la même dans chaque plan horizontal quelle que soit la cote envisagée dans la cellule. Autrement dit seule l'intensité de la lumière sera modifiée par rapport à sa valeur initiale.

Supposons maintenant que le liquide qui emplit l'une des cellules soit à l'état homogène tandis que dans l'autre cellule se produit un processus de diffusion verticale quelconque; il en résulte dans cette cellule un gradient de concentration. Les deux faisceaux partiels présentent à la sortie de la cuve, pour une cote donnée, une différence de marche proportionnelle à la différence d'indice qui existe entre les deux cellules. La différence de marche

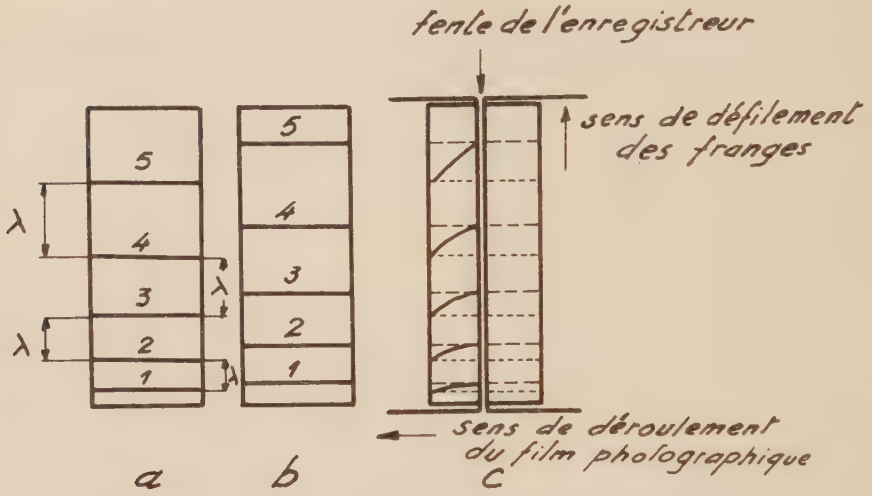


FIGURE 2

Principe d'enregistrement du tableau de raies d'interférence.

Chaque raie a été caractérisée par une droite correspondant à son axe de symétrie et a été numérotée pour déterminer sa position aux diverses époques t_1 et t_2.

a) Tableau des raies à l'instant t_1. Entre chaque raie la différence de marche des rayons lumineux est d'une longueur d'onde λ.

b) Tableau des raies à l'instant t_2. Le temps t_2 est postérieur au temps t_1. Entre chaque raie la différence de marche est toujours λ.

c) Enregistrement de l'évolution du tableau de raies en fonction du temps. En pointillé les raies à l'instant t_1; en tirets les mêmes à l'instant t_2, en trait plein la trace respective de chaque raie sur l'émulsion photographique. Sur le film la variation de chemin optique d'une raie à l'autre est toujours d'une longueur d'onde λ.

varie d'une manière continue avec le niveau dans la cuve, si bien que l'on observe dans le plan de la fente de l'enregistreur un tableau de raies horizontales, non équidistantes, pour lesquelles la différence de marche des faisceaux relative à deux raies consécutives est égale à la longueur d'onde de la radiation lumineuse monochromatique employée. Ce tableau n'est autre que l'image des sections horizontales de la cuve contenant le liquide en cours de diffusion; deux sections horizontales consécutives présentent la même variation de concentration Δc.

On enregistre sur le plan de l'émulsion photographique les intersections de ce tableau de raies horizontales avec la fente verticale de l'enregistreur; ces intersections dessinent au cours de la diffusion des courbes d'égale concentration ($c = C^{te}$), le passage d'une courbe à l'autre correspond à la même variation de concentration Δc et ces courbes sont rapportées aux coordonnées x, cote d'une section horizontale de la cuve, et t. temps. La figure 2 donne une représentation imagée de l'enregistrement des courbes $c = C^{te}$ sur le plan des (x, t).

En résumé, l'interférogramme représente les courbes de niveau $c = C^{te}$ de la fonction $f(c, x, t) = 0$ pour toutes les cotes x dans la cellule et pendant tout le temps t que dure la diffusion.

L'enregistrement permet de connaître le nombre total de franges d'équiréfringence qui apparaissent au cours de la diffusion; en chaque point de la cellule de diffusion il sera possible de déterminer l'ordre d'interférence à chaque instant donc d'avoir la concentration instantanée en ce point. La méthode permet donc d'étudier d'une manière complète et continue l'évolution de tout processus diffusif et d'une manière générale de tout phénomène lié à une variation de l'indice de réfraction en fonction du temps, tout en maintenant le système en expérience complètement isolé du milieu extérieur.

Nous ferons de plus la convention suivante : nous utiliserons dans tout ce qui va suivre, comme il est coutume de le faire dans l'étude par les méthodes optiques de l'électrophorèse, la longueur d'onde de la radiation monochromatique employée pour unité de concentration et ceci afin d'alléger les notations. Autrement dit l'unité de concentration ainsi choisie correspond à la quantité de soluté qui produit une différence de marche de une longueur d'onde entre les deux faisceaux interférants pour la radiation monochromatique utilisée. La valeur correspondante en gramme par centimètre-cube sera indiquée, s'il y a lieu, dans les légendes des différentes expériences.

Ajoutons que la vitesse du cylindre portant le film photographique doit être choisie judicieusement suivant la nature du phénomène observé. Ainsi pour des expériences de diffusion ordinaire une vitesse de 2 cm ou 4 cm/24 heures est préférable; l'étude d'un choc de diffusion demande que certaines courbes d'équiréfringence présentent un maximum très net en fonction du temps; il y aura donc intérêt à opérer très lentement, d'où l'utilisation d'une vitesse de 1 cm/24 heures. Par contre, l'étude de la précipitation d'une solution d'aluminate de sodium amorcée par un gel est un phénomène rapide nécessitant une vitesse de l'ordre de 1 cm/heure. On conçoit donc l'importance du réglage du temps de pose pour obtenir des interférogrammes à franges nettement contrastées, faciles à dépouiller. Mais il faut également que la finesse des franges soit conservée sur l'émulsion; autrement dit, l'émulsion photographique devra satisfaire à un certain nombre de conditions difficilement réalisables simultanément : fort contraste et pouvoir de résolution élevé.

Certaines expériences de diffusion pouvant être de longue durée, la vitesse de l'enregistreur doit demeurer constante pendant un temps très long (plusieurs enregistrements d'une durée d'un mois ont été effectués). Nous utilisons un enregistreur Brillié commandé par une horloge astronomique placée dans une salle thermostatée. Les impulsions de l'horloge-mère sont transmises à un « cadenceur » qui n'envoie à l'enregistreur des impulsions que toutes les 1, 2, 4, 6, 12, 24 ou 48 secondes selon les besoins. De plus l'enregistreur possède tout un jeu d'engrenages permettant d'obtenir pour une même vitesse des temps de pose différents; on a ainsi un premier réglage par le temps de pose; on obtiendra un réglage plus fin par un choix convenable de l'émulsion photographique; à la rigueur dans certains cas, on pourra agir très légèrement sur la fente horizontale.

On peut avoir à étudier aussi des solutions qui absorbent beaucoup de lumière et bien que l'interféromètre soit particulièrement lumineux, l'utilisation pour l'enregistreur d'une faible vitesse combinée à une impulsion de longue durée ne suffit pas à assurer une impression convenable du film. D'autre part, les filtres interférentiels transmettent peu de lumière (ceux que nous utilisons ont un facteur de transmission de 20 à 30 % au maximum)

et, même avec un filtre correspondant à la sensibilité chromatique maximum de l'émulsion, il s'avère parfois nécessaire de remplacer le filtre interférentiel par un verre coloré. Dans ces conditions, les franges perdent un peu de leur netteté, mais leur contraste est largement acceptable pour le dépouillement de l'interférogramme.

Chaque type d'expérience demande donc un réglage préliminaire portant sur la vitesse de l'enregistreur, le choix de l'impulsion au « cadenceur », le filtre, le type d'émulsion et cela afin d'obtenir un interférogramme à franges nettes bien contrastées. Pour certaines expériences, comme nous l'avons déjà signalé dans le cas des chocs de diffusion, il est, de plus, nécessaire de rechercher non seulement un bon contraste, mais encore une accentuation de la forme particulière de certaines courbes d'équiréfringence afin de faciliter le dépouillement de l'interférogramme.

Cuves de diffusion

Les détails de construction ont déjà été donnés dans le mémoire de E. Calvet et R. Chevalerias. Quelques compléments et modifications sont à signaler ici.

Les cuves sont toutes formées d'un bloc central percé de deux cellules rectangulaires (cellule de référence et cellule laboratoire) fermé par deux lames de verre à faces parallèles. Le bloc central doit être constitué par une substance inerte le plus possible aux produits chimiques : dans la majorité des cuves utilisées ce bloc est en acier inoxydable 18/8. Les deux faces du bloc doivent être rigoureusement parallèles. Il faut bien souligner que l'utilisation d'un bloc métallique favorise l'homogénéité thermique, mais que certains inconvénients peuvent en résulter dus soit à la conductibilité électrique du métal (impossibilité de faire de l'électrophorèse dans une telle cuve), soit à sa conductivité thermique; l'acier inoxydable est alors avantageusement remplacé par du polyéthylène ou du téflon. Ces matériaux facilement usinables, bien moins durs que l'acier inoxydable, donnent cependant de bons résultats pour la conservation du parallélisme des faces, même après plusieurs démontages de la cuve.

Les lames à faces parallèles sont maintenues contre le bloc central par des flasques métalliques parfaitement dressées munies de vis de serrage. Des petits ressorts sont interposés entre chaque écrou et le cadre métallique pour permettre d'éviter un serrage irrégulier lors du montage de la cuve ce qui peut entraîner soit une rupture de la glace, soit l'apparition de franges de biréfringence dues à la compression du verre. D'autre part, un joint très mince en téflon est interposé entre chaque lame de verre et le bloc central.

Dans le dispositif interférométrique, la cuve repose par ses flasques sur un grand plateau métallique parfaitement dressé, supporté lui-même par un support permettant de régler la cuve dans une position strictement verticale. De plus le plateau peut se mouvoir verticalement tandis que des glissières solidaires de ce plateau permettront d'imprimer à la cuve un mouvement de translation transversal. Ce dispositif de montage permet d'étudier, s'il y a lieu, la diffusion au voisinage des parois ou du plafond ou du plancher de la cuve.

Thermostat

De nombreux auteurs [3, 11, 12] ont déjà signalé l'inconvénient qu'il y avait à opérer dans un thermostat. Les oscillations thermiques engendrées par le thermostat provoquent des courants de convection dans la cuve qui perturbent le processus de diffusion.

Il faut opérer dans une salle à température constante et si la constance de la température n'est pas rigoureuse, une faible dérive de température est de beaucoup préférable aux multiples oscillations d'un thermostat. L'appareil a été monté dans une cave dont le plafond avait été renforcé par des poutres et du béton formant un ensemble solide de plus de un mètre de hauteur, les murs en pierre ayant eux-mêmes près de 0,80 mètre d'épaisseur. Dans ces conditions les variations diurnes sont pratiquement nulles tandis que les variations saisonnières sont très amorties. Cette pièce est précédée d'une première pièce avec sas d'entrée, qui joue en quelque sorte le rôle de tampon lors des entrées et des sorties. Pour une variation même brusque des conditions climatiques extérieures, la dérive de température reste inférieure à 0,05 degré par 24 heures. Au voisinage de la température ambiante, les variations des coefficients de diffusion avec la température sont en général de l'ordre de 2 % par degré. Pour un coefficient de diffusion de grandeur $1{,}000 \cdot 10^{-5}$ une dérive de $\pm$ 0,05 degré/24 heures entraînera une erreur de une unité de la troisième décimale pour une mesure correspondant à une diffusion d'une durée de 24 heures. Il en résulte que, dans une telle salle, les perturbations thermiques les plus importantes sont dues à la présence de l'expérimentateur lui-même. Celui-ci ne devra pénétrer dans la salle que durant le temps strictement nécessaire à la mise en train d'une expérience. Il est également primordial, avant de remplir la cuve, de réaliser la mise en équilibre thermique, avec la salle, des solutions devant servir à l'expérience ainsi que de la cuve elle-même après chaque vidange et nettoyage. En prenant ces précautions, la perturbation thermique due à la préparation et à la mise en route d'une expérience devient très faible.

Signalons enfin deux autres sources de perturbations thermiques de la salle : la chaleur apportée par la lampe à vapeur de mercure, lors de l'emploi d'une lampe de forte puissance, sera drainée hors de la salle par ventilation ; d'autre part, la nécessité de réaliser, dans certains cas, une fente-source très lumineuse peut provoquer un léger échauffement du premier miroir, échauffement qui sera perceptible si on met la lampe en route peu de temps avant de lancer l'expérience. Cet échauffement entraîne une petite perturbation dans le trajet optique des faisceaux lumineux tant que l'appareil interférentiel n'a pas atteint un régime permanent de température. Un enregistrement préliminaire témoin permettra, s'il est nécessaire, soit de vérifier l'absence d'échauffement du premier miroir, soit de déterminer le temps nécessaire pour que l'appareil interférentiel atteigne un régime thermique permanent.

Dépouillement des interférogrammes

La méthode classique de E. Calvet pour la mesure du coefficient instantané de Fick demande le pointé de l'axe de chaque courbe d'équiréfringence suivant des coupes parallèles à chacun des axes de coordonnées du cliché. Dans le cas de la méthode par choc de diffusion dont nous parlerons plus loin, il faut

déterminer les coordonnées du maximum de l'axe de chaque frange; l'emploi d'un comparateur même s'il n'est pas bidimensionnel (ce qui serait parfait pour la méthode du choc) convient beaucoup mieux que l'enregistrement des densités optiques par un microphotomètre enregistreur. Seule une faible portion de l'interférogramme peut être explorée convenablement au microphotomètre car celui-ci ne donne des résultats satisfaisants que s'il attaque les raies d'équiréfringence dans une direction sensiblement normale à l'axe de la raie : en général c'est uniquement le cas des coupes verticales effectuées parallèlement à l'axe des cotes de la cuve et encore seulement au voisinage de l'interface initial des deux solutions. Rappelons aussi, que l'éclairement de part et d'autre de l'axe d'une frange n'est pas uniformément décroissant mais sinusoïdal, ceci se manifeste nettement pour les raies étalées. De plus le fond des clichés n'a jamais une densité optique absolument régulière, car il peut exister des tableaux secondaires de franges invariants avec le temps, qui produisent cependant un grisé non uniforme du fond : il est difficile d'avoir de grands miroirs de Jamin absolument parfaits tandis que les glaces de la cuve de diffusion peuvent présenter accidentellement quelques fractions de frange dues à une faible variation d'épaisseur ou à un peu de biréfringence de compression. Il n'est pas non plus possible de déterminer au microphotomètre les maxima des axes des raies d'équiréfringence. Toutes ces raisons font que l'emploi du comparateur est de beaucoup préférable à un enregistrement microphotométrique.

Le comparateur utilisé nous permet de mesurer une longueur avec une précision supérieure à 0,0004 cm. Mais cette précision est sans intérêt si la déformation de l'émulsion photographique dépasse cette valeur. Le film utilisé sera suffisamment large pour que les extrémités de l'image optique enregistrée soient assez éloignées des bords du film où la tension de la gélatine est particulièrement élevée. Avec cette précaution et un choix convenable de l'émulsion, l'erreur introduite par le gonflement ou la tension de la gélatine lors du développement et du séchage du film est du même ordre de grandeur que l'erreur de mesure faite au comparateur. Bien entendu pour que les résultats soient comparables entre différents films de même émulsion, il faut s'astreindre à les développer et à les sécher toujours dans les mêmes conditions.

Influence des parois et remplissage de la cuve

L'utilisation de l'appareil en statique et la possibilité de déplacer la cuve de diffusion d'un mouvement transversal permet l'étude de l'influence des parois sur la répartition de la concentration en leur voisinage. Dans le cas d'une cuve de diffusion en acier inoxydable 18/8, parfaitement nettoyée, les clichés pris après des temps différents, lors de la diffusion dans l'eau d'une solution aqueuse de phénol, ne montrent aucune déformation des franges d'équiréfringence au voisinage des parois d'acier. Les franges restent strictement horizontales tout au cours de la diffusion (voir clichés photographiques I)

Par contre le mode de remplissage de la cellule d'expérience a une grande importance sur la formation de l'interface initial entre les deux solutions qui vont diffuser entre elles, et par suite, sur le phénomène de diffusion lui-même. Nos cuves sont munies d'un fin pointeau permettant de réaliser la communication entre leurs deux cellules par leur partie inférieure. Par exemple la cellule laboratoire est remplie à demi avec une solution de saccharose à 1 % dans l'eau bidistillée, l'autre cellule étant complètement remplie d'une solution

à 2 %, puis le pointeau est ouvert doucement et par gravité la solution à 2 % vient prendre place sous la solution à 1 %. L'une des deux cellules est un peu plus profonde que l'autre, si bien que l'entrée du pointeau se fait verticalement dans la cellule la moins profonde et la sortie horizontalement exactement au niveau du fond de l'autre cellule; l'utilisation en sens inverse est également possible. Si le pointeau est très peu ouvert, la superposition des deux couches liquides se faisant très lentement le remplissage de la cellule-laboratoire se fera symétriquement dans tout le plan horizontal; mais pour réduire le temps pendant lequel on superpose les deux couches liquides, l'emploi du pointeau dans le sens entrée verticale - sortie horizontale s'impose, sinon la diffusion n'est pas la même dans tout le plan horizontal, ce qui se traduit par des franges d'équiréfringence légèrement déformées par rapport à l'horizontale. Pour les cellules de diffusion, généralement utilisées, qui ont pour hauteur 7,0 cm et pour section droite $1{,}25 \times 2{,}0$ cm, un remplissage symétrique dans tout le plan horizontal avec des liquides de viscosité voisine de celle de l'eau, peut être effectué en moins de 30 minutes.

Quoique l'influence des parois soit dans la majorité des cas, pratiquement négligeable, il est préférable de ne pas travailler en leur voisinage. On veillera également à ce que le remplissage de la cellule laboratoire soit très régulièrement réalisé aux divers points d'un même plan horizontal.

Sensibilité de l'appareil

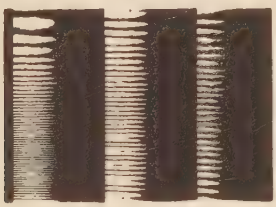
Elle sera caractérisée par la plus petite variation d'indice mesurable. Pratiquement, on est ramené à déterminer la plus petite variation de concentration; or ceci est conditionné par la possibilité de « dépouiller » l'interférogramme de la manière la plus avantageuse. Le vingtième de frange sur un cliché convenablement contrasté et à franges ni trop serrées et étroites, ni trop étalées, peut facilement être obtenu : ainsi pour une cuve d'épaisseur 2,059 cm et une lumière de longueur d'onde 5 455 Å obtenue avec un filtre interférentiel, une solution de saccharose dans l'eau à 0,01 g/cm^3 diffusant dans de l'eau pure (cellule témoin remplie par une solution de saccharose de même concentration) donne 53,60 courbes d'équiréfringence. En admettant que ces courbes sont également des courbes d'équiconcentration, la valeur d'un interfrange, exprimée en concentration de saccharose, est de 0,000 186 5 g/cm^3. Si le vingtième de frange est appréciable, la concentration instantanée en chaque point de la cuve sera connue à 0,000 009 3 g/cm^3 près, toute autre erreur (température, etc.) étant négligée.

On conçoit que, dans une certaine mesure, on pourra agir sur la sensibilité de l'appareil : si les franges sont, par exemple, trop étalées on augmentera leur nombre en élevant la différence de concentration initiale entre les deux solutions diffusantes, ou encore en utilisant une cuve plus épaisse (nous travaillons parfois avec une cuve de 5 cm d'épaisseur). L'important est d'obtenir un interférogramme permettant le pointé de fraction de frange.

Clichés photographiques I

Diffusion au voisinage d'une paroi.

Cette diffusion a été obtenue par superposition dans la cellule-laboratoire d'eau à une solution aqueuse de phénol, cellule-témoin emplie de solution aqueuse de phénol. Ces clichés ont été pris respectivement au bout de 2, 6,5 et 9 heures après le commencement du phénomène de diffusion. On ne note aucune déformation des franges d'équiréfringence au voisinage de la paroi en acier inox 18/8 de la cellule de diffusion. La paroi est l'arête vive qui limite les franges à gauche de chaque cliché.



TROISIEME PARTIE

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I

MESURE ET ÉTUDE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION

La superposition de deux solutions que l'on laisse diffuser l'une dans l'autre tout en les maintenant complétement isolées du milieu extérieur, conduit à un régime de diffusion non-permanent, tandis que les conditions initiales sont telles que la distribution des concentrations est pratiquement discontinue au temps zéro. C'est la difficulté de déterminer avec précision ce temps zéro qui grève lourdement les différentes méthodes de mesure du coefficient de diffusion. Or la méthode de E. Calvet, par le fait même qu'elle est différentielle, apporte l'avantage considérable d'éliminer l'incertitude due à la mauvaise détermination de l'origine de la coordonnée temps : il n'est pas nécessaire de connaître avec précision pour le calcul de D, l'instant où les deux solutions qui diffusent l'une dans l'autre ont été superposées.

Calcul du coefficient de diffusion

Rappelons rapidement le procédé de calcul utilisé dans cette méthode. En chaque point de l'interférogramme il est possible de connaître les valeurs physiques Δx et Δt et par suite de calculer numériquement D d'après l'équation différentielle $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$. A cet effet, la section de l'interférogramme par la droite $x = C^{te}$ donne $c = f(t)$; il suffit pour cela de pointer à la machine à mesurer les axes de densité optique des franges intégrales d'équiréfringence. Puis on effectue le tracé de la courbe $\frac{\Delta c}{\Delta t} = f(t)$ en fonction des temps correspondant aux points milieux des interfranges, après avoir effectué un lissage de la courbe donnant Δt en fonction du temps t pour éliminer l'erreur due d'une part à la machine à mesurer et au pointage des franges, d'autre part au travail local de la gélatine du film photographique. Fina-

lement la courbe $\frac{\Delta c}{\Delta t} = f(t)$ donnera la vraie valeur $\frac{\partial c}{\partial t}$ pour chaque valeur de t et il faut bien remarquer que cette valeur de t est celle mesurée sur le cliché photographique et non la valeur absolue déterminée au chronomètre dès la superposition des deux solutions diffusantes, et qui serait d'ailleurs bien difficile à saisir.

De même la section verticale de l'interférogramme par la droite $t = C^{te}$ donne $c = f(x)$ et après lissage et tracé de la courbe $\frac{\Delta c}{\Delta x} = f(x)$, on peut obtenir par dérivation la vraie valeur $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ pour chaque valeur de x.

Ainsi pour chaque couple de valeur de t et x, une valeur du coefficient de diffusion pourra être calculée.

Etude expérimentale

Cette méthode permet donc de connaître la valeur instantanée de D en chaque point du champ de diffusion en même temps que la concentration instantanée en ce point. Le procédé différentiel de calcul permet d'éliminer la correction de temps zéro, la connaissance de ce temps zéro n'étant utile que si l'on désire avoir les coordonnées absolues du point où l'on calcule D. Les résultats expérimentaux nous renseigneront alors sur la validité de cette correction.

D'autre part, l'application de cette méthode avait amené E. Calvet à chercher à relier D avec la concentration et le gradient de concentration, car, si l'on construisait sur le plan (t, x) les courbes d'isocoefficient, on constatait l'existence d'un maximum de D de part et d'autre de l'interface initial de séparation, maximum décalé soit du côté du plancher soit du côté du plafond de la cellule de diffusion. Mais, à l'époque, les mesures étaient effectuées avec un interféromètre d'Young et la hauteur suivant laquelle pouvaient travailler les faisceaux lumineux partiels dans la double cuve de diffusion était faible; il en résultait l'emploi de cuves de diffusion de faible longueur : la partie verticale utile était de l'ordre de 1,5 cm et les couches liquides avaient initialement chacune une hauteur de 0,7 cm environ. Dès lors le système en diffusion ne pouvait être considéré comme infini que pendant les toutes premières heures de la diffusion et il ne fait pas de doute qu'à partir d'un certain moment doit intervenir l'influence des conditions dues aux limites du milieu.

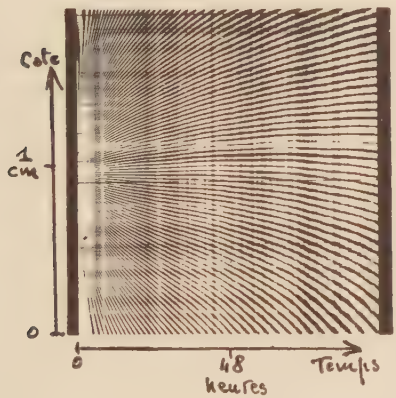
Aussi avons-nous cherché à vérifier expérimentalement si ces conditions n'influent pas sur le mode de distribution des valeurs de D de part et d'autre de la surface initiale de séparation des deux couches liquides; pour cela nous avons opéré avec des cellules de diffusion de longueur utile bien plus grande. Ainsi nous travaillons avec une cuve de 7,0 cm de long, à section droite de $1{,}25 \times 2{,}0$ cm, ce qui nous permet d'opérer loin des limites du plancher et du plafond, ainsi que loin des parois latérales quoique nous ayons vérifié que dans ce dernier cas l'influence de ces parois pour une cuve inox 18/8 parfaitement propre était inexistante. Enfin nous avons réalisé nos expériences avec toute une gamme de solutions de concentrations différentes afin d'éliminer le cas toujours possible d'une modification du soluté avec la dilution.

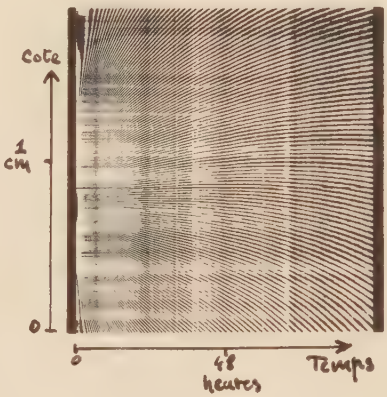
Interférogrammes normaux de diffusion.

Chaque diagramme représente la fonction $f(c, x, t) = 0$ sous forme de courbes de niveau $c = C^{te}$. Les coordonnées sont : en abscisses le temps t (1 cm sur le cliché représente 85 740 secondes), en ordonnées la cote x (multipliée par le grandissement 2,204 de l'appareil) dans la cellule de diffusion. Données expérimentales : épaisseur de la cuve 2,059 cm, longueur d'onde 5 455 Å obtenue avec filtre interférentiel.

a) Saccharose.

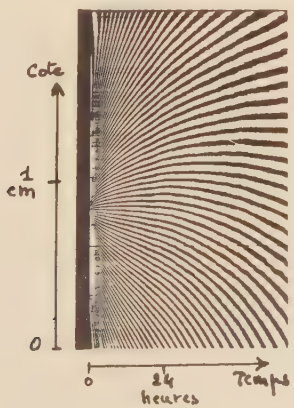
Le premier interférogramme correspond à un processus de diffusion dû à la superposition dans la cellule-laboratoire d'eau à une solution aqueuse de saccharose à 0,02 g/cm³, cellule-témoin emplie de solution aqueuse de saccharose également à 0,02 g/cm³ Pour le deuxième interférogramme la concentration initiale du saccharose est de 0,03 g/cm³.





b) Phénol.

La solution de phénol a été obtenue en dissolvant 0,989 g de phénol dans 100 cm³ d'eau. Même mode opératoire que pour le saccharose.



Nous donnons ici les résultats du calcul de D par la méthode de E. Calvet pour plusieurs séries d'expériences de diffusion et, pour lever toute ambiguïté, les coordonnées pour lesquelles les valeurs de D ont été calculées sont indiquées.

Les interférogrammes des clichés photographiques II illustrent ce type d'expérience de diffusion.

Résultats expérimentaux

Les tableaux suivants donnent les valeurs de $D \cdot 10^6$ en $cm^2 \cdot sec^{-1}$. Quoique la précision des mesures par cette méthode soit de l'ordre de 1/200, les valeurs de $D \cdot 10^6$ ont été arrondies à $\pm$ 0,05 près, afin de tenir compte largement des erreurs de dépouillement des clichés et de la dérive éventuelle de température.

Le tableau I correspond à la diffusion du saccharose par la superposition dans la cellule-laboratoire d'une colonne d'eau à une colonne de solution de saccharose à 3 % (3 grammes dans 100 cm^3 de solution). Température 20°05 $\pm$ 0°05 C. Les temps sont donnés en heures. Les cotes dans la cellule de diffusion sont exprimées en centimètres, la cote zéro correspond à la position de l'interface initial de séparation des deux liquides diffusants; ces cotes sont comptées positivement au-dessus de ce niveau, c'est-à-dire du côté eau pure, négativement au-dessous, soit du côté de la solution de saccharose.

Le tableau II a trait à la diffusion du saccharose par superposition d'une solution à 10 % sur une solution à 15 % (respectivement 10 g et 15 g de saccharose dans 100 cm^3 de solution). Température 21°00 $\pm$ 0°05 C. Le tableau II*bis* correspond à la même expérience mais les mesures ont été effectuées beaucoup plus loin en cote et en temps. Comme dans ce dernier cas les pointés effectués sur les clichés sont moins serrés, la précision des mesures est un peu plus faible que pour I et II; aussi $D \cdot 10^6$ est-il donné à $\pm$ 0,1 près, sauf pour les valeurs déduites du tableau II.

Le tableau III représente les valeurs de $D \cdot 10^6$ pour la diffusion de solutions superposées de saccharose respectivement à 25 % et 30 %. Température 21°65 C $\pm$ 0°05 C.

Discussion

Ces tableaux montrent tout d'abord que les valeurs de D sont nettement différentes suivant les expériences de diffusion considérées, D étant bien plus faible pour les solutions concentrées que pour les solutions diluées. Nous verrons dans le chapitre suivant que le coefficient de température dans le cas du saccharose est de l'ordre de 4 % par degré; si donc on ramène les valeurs moyennes de $D \cdot 10^6$ soit 4,25, 3,70, 2,90 pour les trois expériences précédentes à une même température de 22 °C par exemple, on obtient respectivement 4,60, 3,75 et 2,95. Par conséquent, quoique les expériences n'aient pas été effectuées à la même température, le facteur température ne peut à lui seul expliquer les grands écarts observés. Or ceci est bien conforme au fait déjà connu que le coefficient de diffusion est une fonction de la concentration.

TABLEAU I

Superposition : eau/saccharose 3 %

Temps en heures	2,57	4,24	6,33	8,75	11,52	13,64	16,17	18,43	20,76	23,29	25,53	27,84	30,19	32,38	35,31
Cote en cm	Valeurs de $D \cdot 10^6$														
+ 1,088										4,45	4,50	4,45	4,50	4,40	4,40
+ 1,047										4,40	4,45	4,45	4,50	4,50	4,40
+ 1,005				4,45	4,60	4,70	4,50	4,50	4,55	4,45	4,45	4,45	4,50	4,50	4,40
+ 0,958			4,50	4,50	4,55	4,50	4,50	4,50	4,50	4,45	4,40	4,45	4,45	4,45	
+ 0,889					4,55	4,55	4,50	4,40	4,50	4,50	4,55	4,50	4,50		
+ 0,860			4,65	4,60	4,55	4,60	4,50	4,45	4,50	4,55	4,50	4,55	4,50	4,45	
+ 0,815				4,55	4,55	4,55	4,45	4,45	4,40	4,50	4,50	4,50	4,60	4,65	4,50
+ 0,766				4,55	4,65	4,60	4,60	4,50	4,60	4,40	4,60	4,60	4,50	4,55	4,50
+ 0,721				4,50	4,65	4,65	4,60	4,60	4,65	4,65	4,60	4,60	4,60	4,55	4,50
+ 0,664				4,65	4,50	4,55	4,60	4,65	4,55	4,55	4,70				
+ 0,636			4,65	4,60	4,55	4,60	4,50	4,60	4,65	4,50	4,60	4,50			
+ 0,588		4,45	4,55	4,60	4,60	4,50	4,60	4,50	4,60	4,60	4,50	4,50	4,50	4,60	4,50
+ 0,540		4,45	4,50	4,50	4,50	4,40	4,30	4,30	4,40	4,40	4,40	4,40	4,40	4,50	
+ 0,497		4,30	4,40	4,40	4,40	4,40	4,40	4,40	4,30	4,45	4,40	4,40	4,40	4,40	4,30
+ 0,439		4,20	4,30	4,40	4,40	4,30	4,30	4,20	4,40	4,30	4,35	4,40	4,30		
+ 0,405	4,20	4,10	4,20	4,20	4,20	4,20	4,20	4,20	4,20	4,20	4,10	4,20	4,20	4,25	
+ 0,355	4,05	4,00	4,10	4,15	4,10	4,05	4,20	4,10	4,10	4,10	4,00	4,10	4,10	4,10	
+ 0,312	4,10	4,00	4,05	4,10	4,00	4,00	4,10	4,10	4,10	4,10	4,10	4,20	4,20	4,10	3,90
+ 0,263	3,90	4,05	4,10	3,95	4,15	4,20	4,10	4,10	4,10	4,10	4,20	4,20	4,20		
+ 0,211			4,00	4,00	4,15	4,00	4,00	4,10	4,15	4,10	4,25	4,00			4,20
+ 0,171				4,00	4,10	4,05	4,10			4,05	4,20				
+ 0,115						4,20		4,20							

TABLEAU I (*suite*)

Temps en heures	2,57	4,24	6,33	8,75	11,52	13,64	16,17	18,43	20,76	23,29	25,53	27,84	30,19	32,38	35,31
Cote en cm	Valeurs de $D \cdot 10^6$														
— 0,068		4,00	3,80												
— 0,110		4,10	4,00	4,00											
— 0,142	4,10	4,10	4,10			4,00	4,15	4,00	4,00						
— 0,197		4,05	4,10	4,00	4,00	4,05	4,05	3,95	4,00	4,05					
— 0,242		3,90	4,00	3,90	4,00	3,90	4,10	4,10	4,10	4,00	4,00				
— 0,278		4,00	4,10	3,95	4,15	4,00	4,10	4,10	4,00	4,10	4,05	4,10	4,00		
— 0,324	4,15	4,10	4,10	3,90	3,90	3,90	3,90	4,00	4,00	4,10	4,10	4,10	4,15	4,15	
— 0,370	4,00	4,10	4,10	4,00	3,90	3,90	3,90	4,05	3,90	4,05	4,10	4,05	4,00		
— 0,410		4,10	4,20	4,10	4,10	4,10	3,90	4,00	4,10	4,05	4,00	4,15	4,05		
— 0,466		4,15	4,15	4,15	4,15	4,20	4,10	4,10	4,10	4,10	4,10	4,20	4,10		
— 0,519		4,20	4,20	4,20	4,15	4,10	4,20	4,20	4,20	4,20	4,25	4,20	4,15		
— 0,567			4,30	4,30	4,25	4,20	4,10	4,10	4,15	4,10	4,20	4,15	4,20	4,20	4,30
— 0,596			4,30	4,25	4,30	4,25	4,20	4,20	4,30	4,30	4,35	4,30	4,30	4,40	
— 0,644			4,25	4,30	4,30	4,35	4,25	4,25	4,40	4,35	4,40	4,30	4,30		4,30
— 0,700			4,10	4,20	4,30	4,30	4,25	4,25	4,40	4,40	4,40	4,40	4,45		
— 0,745			4,20	4,25	4,25	4,25	4,30	4,25	4,35	4,30	4,40	4,40	4,35	4,40	
— 0,792			4,30	4,20	4,20	4,30	4,20	4,20	4,30	4,25	4,30	4,35	4,40	4,30	
— 0,837			4,30	4,25	4,20	4,30	4,20	4,20	4,25	4,30	4,40	4,35	4,30	4,30	4,15
— 0,880			4,20	4,25	4,30	4,30	4,25	4,20	4,40	4,30	4,30	4,40	4,30	4,25	4,00
— 0,926				4,20	4,40	4,20	4,20	4,20	4,40	4,35	4,30	4,40	4,45	4,40	

TABLEAU II

Superposition : saccharose 10 % / saccharose 15 %

Temps en heures	2,88	5,05	7,43	9,64	11,88	14,53	17,00	19,41	21,91	23,53	26,65	29,19	31,50	33,84	35,69
Cote en cm	Valeurs de $D \cdot 10^6$														
+ 0,815		4,00	3,90	3,90	3,95	4,00	3,95	3,90	4,00	4,00	4,00	4,00	4,05	3,90	3,95
+ 0,780	3,90	3,95	3,80	3,75	3,90	3,90	4,00	3,90	3,90	3,95	4,00	3,95	3,90	3,90	4,00
+ 0,735		3,90	3,90	3,85	3,90	3,90	3,85	3,80	3,95	3,90	3,90	3,85	3,90	3,80	3,90
+ 0,690	3,95	3,85	3,90	3,90	3,90	3,85	3,80	3,80	3,90	3,85	3,90	3,80	3,80	3,80	3,80
+ 0,646		3,85	3,80	3,90	3,90	3,85	3,80	3,80	3,85	3,90	3,90	3,80	3,80	3,85	3,80
+ 0,593		3,90	3,85	3,90	3,85	3,80	3,70	3,80	3,80	3,75	3,80	3,70	3,65	3,70	3,70
+ 0,550		3,90	3,85	3,80	3,80	3,75	3,70	3,70	3,70	3,70	3,65	3,60	3,50	3,60	3,60
+ 0,506		3,90	3,80	3,85	3,80	3,70	3,60	3,65	3,60	3,60	3,55	3,60	3,55	3,50	3,60
+ 0,462		3,85	3,80	3,80	3,80	3,70	3,65	3,60	3,60	3,60	3,50	3,60	3,60	3,55	3,50
+ 0,414			3,80	3,85	3,80	3,70	3,60	3,50	3,40	3,45					
+ 0,358			3,90	3,80	3,70	3,65	3,60	3,55	3,45	3,50					
+ 0,326			3,80	3,70	3,70	3,70	3,60	3,50	3,60						
+ 0,279				3,60	3,70										
— 0,340						3,50	3,60	3,50	3,55	3,60	3,65				
— 0,403						3,60	3,55	3,50	3,55	3,60	3,50				
— 0,452						3,60	3,60	3,55	3,50	3,60	3,60				
— 0,496			3,60	3,50	3,60	3,55	3,50	3,50	3,50	3,55	3,50				
— 0,548			3,60	3,50	3,55	3,60	3,55	3,45	3,50	3,50	3,60	3,60	3,60	3,65	3,60
— 0,587			3,60	3,55	3,60	3,60	3,55	3,55	3,60	3,60	3,60	3,55	3,55	3,50	3,45
— 0,629	3,60	3,50	3,65	3,60	3,50	3,50	3,45	3,50	3,50	3,55	3,50	3,50	3,50	3,60	3,60
— 0,674	3,50	3,50	3,55	3,60	3,55	3,60	3,60	3,50	3,45	3,50	3,60	3,50	3,50	3,45	
— 0,719		3,55	3,50	3,50	3,55	3,50	3,45	3,40	3,35	3,50	3,40	3,40	3,50	3,60	
— 0,780		3,60	3,50	3,45	3,50	3,45	3,50	3,50	3,60	3,50	3,40	3,45	3,45	3,40	3,50
— 0,813		3,50	3,55	3,45	3,40	3,50	3,40	3,45	3,50	3,40	3,35	3,40	3,40	3,45	3,40
— 0,851		3,50	3,40	3,40	3,50	3,45	3,40	3,30	3,40	3,40	3,40	3,35	3,40	3,25	3,20
— 0,900			3,40	3,40	3,50	3,40	3,50	3,50	3,40	3,50	3,40	3,40	3,40	3,40	3,35
— 0,945			3,45	3,40	3,45	3,50	3,45	3,40	3,45	3,50	3,50	3,50	3,40	3,35	3,45
— 1,005			3,40	3,40	3,50	3,50	3,40	3,40	3,45	3,50	3,45	3,50	3,50	3,40	3,40

TABLEAU II bis

Superposition : saccharose 10 %/saccharose 15 %

Temps en heures	11,88	23,53	35,69	47,24	59,53	71,72	83,43	94,82	107,25
Cote en cm	Valeurs de $D \cdot 10^6$								
+ 1,488 ..				3,9	3,9	3,9	3,9	3,8	3,8
+ 1,276 ..			3,9	3,8	3,8	3,75	3,7	3,7	3,7
+ 1,033 ..	3,9	3,9	3,8	3,75	3,7	3,65			
+ 0,815 ..	3,95	4,00	3,95	3,8	3,8				
+ 0,593 ..	3,85	3,75	3,70	3,6	3,7				
+ 0,358 ..	3,70	3,50							
— 0,548 ..	3,55	3,50	3,60	3,5	3,5	3,4	3,5	3,6	3,5
— 0,780 ..	3,50	3,50	3,50	3,6	3,5	3,5	3,5	3,55	3,5
— 1,005 ..	3,50	3,50	3,40	3,5	3,6	3,65	3,65	3,5	3,5

TABLEAU III

Superposition : saccharose 25 %/saccharose 30 %

Temps en heures	12,00	24,24	36,05	47,72	60,00	72,01	83,70	
Cote en cm	Valeurs de $D \cdot 10^6$							
+ 1,484 ..		3,1	3,2	3,2	3,2	3,2	3,1	
+ 1,264 ..		3,1	3,1	3,0	2,9	3,0	2,9	
+ 1,033 ..	3,1	3,1	3,1	2,9	2,9	2,95	2,9	
+ 0,808 ..	3,0	3,0	3,0	2,9	2,9	2,8	2,9	
+ 0,571 ..	3,0	3,0	2,9	2,9	2,8	2,8	2,8	
+ 0,352 ..	2,9	2,9	2,7					
— 0,325 ..		3,1	3,1	3,0	3,0			
— 0,553 ..	3,0	2,9	3,0	2,9	2,9	3,0	2,9	
— 0,784 ..		2,9	3,0	3,0	3,0	2,9	2,9	
— 1,007 ..		3,0	3,0	3,0	3,0	3,1	3,0	

Si maintenant l'on considère, dans une expérience quelconque, les valeurs de D en fonction du temps pour une cote donnée, on constate que D est pratiquement constant avec le temps. C'est là un fait très important. En effet, comme cette méthode de calcul n'exigeait pas la détermination exacte du temps zéro et que ce temps zéro intervenait, non pour le calcul de D, mais uniquement pour préciser la position dans le champ diffusif du point correspondant à cette valeur de D, on voit qu'il ne sera pas nécessaire, même pour repérer ce point, de faire la correction rigoureusement exacte de temps zéro. Il suffira d'ajouter au temps mesuré sur le cliché photographique, le temps écoulé entre l'instant approximatif de mise en contact des deux solutions et

celui du début de l'enregistrement photographique. Une autre conséquence est que, nous pourrons valablement supposer, que si, pour une cote donnée, le coefficient de diffusion varie avec le temps, la cause doit en être recherchée dans une modification de l'architecture de la particule diffusante, cette variation du coefficient de diffusion ne pouvant être attribuée alors au processus diffusif en lui-même.

Pour un temps et une expérience donnés, D n'est pas rigoureusement constant quand on fait varier la cote dans la cellule de diffusion. Si pour la couche inférieure la variation est très faible, elle est un peu plus sensible pour la couche supérieure. Ainsi pour l'expérience du tableau I, $D \cdot 10^6$ varie de la valeur moyenne de 4,10 à la valeur moyenne de 4,50, de même dans le tableau II on passe de la valeur moyenne 3,60 à la valeur moyenne 3,90, ce qui représente une variation extrême de l'ordre de 8 % à 9 %. Mais ici il n'est pas possible de parler de maximum du coefficient de diffusion; d'ailleurs les valeurs sont très voisines et l'on passe progressivement de l'une à l'autre si bien que la détermination de lignes d'isocoefficient est difficile à réaliser.

Nous avons également pris les précautions pour que les déterminations faites dans le tableau I et le tableau II correspondent en grande partie à des systèmes pratiquement infinis dans les premières heures du processus de diffusion. Les couches diffusantes initiales ayant une hauteur de l'ordre de 3,5 cm, après un jour et demi le phénomène diffusif n'a pas encore atteint les extrémités de la colonne liquide. Il aurait été intéressant de faire des mesures de diffusion au voisinage de ces limites mais dans le cas d'une différence de concentration de 3 % entre les deux solutions (cas du tableauI), à un centimètre environ de part et d'autre de l'interface initial les courbes d'équiréfringence commencent à s'étaler; les pointés des intervalles Δx sont mauvais, d'autre part les franges étant peu nombreuses les points permettant de tracer les courbes $\Delta x = f(x)$ sont rares et un lissage convenable de ces courbes ne peut être assuré; les valeurs calculées sont alors nettement aberrantes en plus ou en moins. C'est pourquoi pour les expériences des tableaux II et III la différence de concentration initiale de 5 %permettant d'obtenir 5/3 fois plus de franges d'équiréfringence conduit par cela même à la possibilité de mesures pour des cotes plus élevées. Dans le tableau II comme pour le tableau I les valeurs données correspondent à un système pratiquement infini. Par contre, en ce qui concerne les tableaux II bis et III, au bout de deux jours le processus de diffusion commence à se trouver au voisinage des extrémités de la cellule et on a alors un système fini; or il est remarquable que dans ces conditions on retrouve les mêmes types de résultats que pour des systèmes infinis : D au bout de quatre jours, et pour les zones où sa mesure a pu être effectuée avec précision, est encore invariant avec le temps et ne varie que très peu avec la cote. L'expérience montre donc que, quoique relativement faible, la variation du coefficient de diffusion avec la cote pour un temps donné existe, que le système soit ou non quasi-infini; la seule différence due à l'influence des « conditions aux limites », qui ressorte expérimentalement est une variation de D beaucoup plus étalée avec la cote pour un système pratiquement infini obtenu avec une cellule de diffusion de grande longueur que pour un système fini réalisé avec une cellule relativement courte.

Enfin il faut remarquer qu'aucune mesure ne peut être faite pour les cotes voisines de l'interface, car les raies d'équiconcentration étant en son voisinage très peu inclinées sur l'horizontale, les pointés de Δt sont impossibles. De plus, avec le temps ces raies s'écarteront pour rejoindre soit le plancher soit le plafond de la cuve, elles deviendront donc rares et étalées,

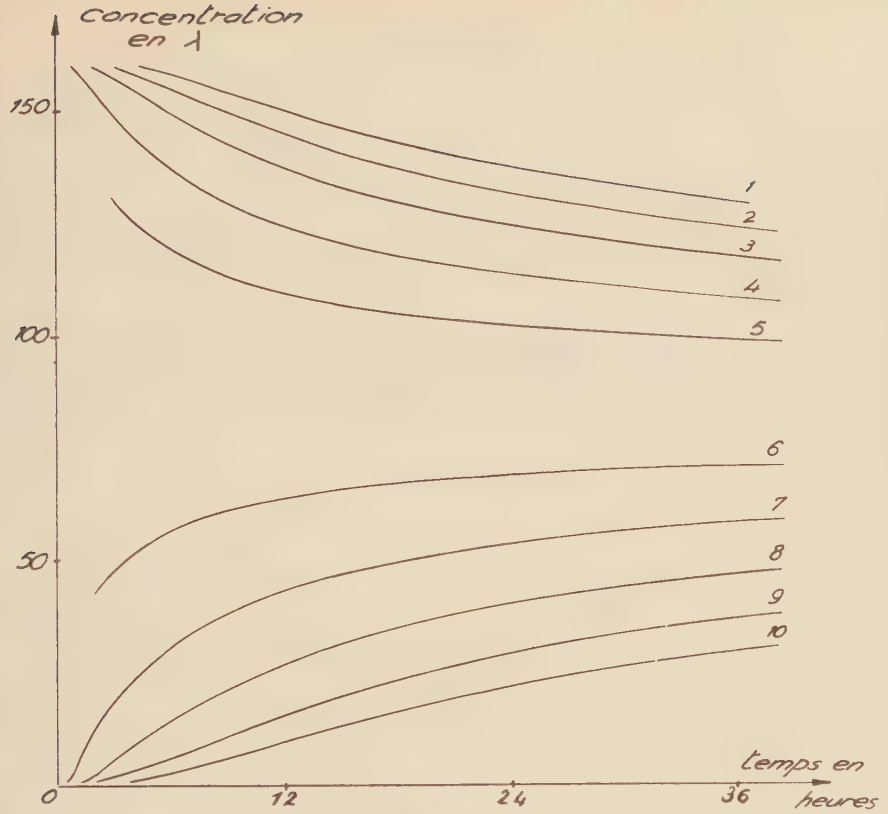


FIGURE 3

Courbes donnant la représentation, en fonction du temps, de la concentration pour différentes cotes dans la cellule de diffusion.

Cette expérience de diffusion correspond au tableau I.

Cotes des courbes $c = f(t)$ par rapport à l'interface initial de séparation des deux couches diffusantes en cm :

Courbe 1 : — 0,880 ; courbe 2 : — 0,745 ; courbe 3 : — 0,596 ; courbe 4 : — 0,410 ; courbe 5 : — 0,242 ; courbe 6 : + 0,211 ; courbe 7 : + 0,439 ; courbe 8 : + 0,664 ; courbe 9 : + 0,889 ; courbe 10 : + 1,047.

les Δt ne pourront alors être mesurés pour des cotes progressivement croissantes avec le temps de part et d'autre de cet interface, d'où l'étalement sur les tableaux de la bande sans mesure de part et d'autre de la cote zéro.

La figure 3 représente les courbes $c = f(t)$ pour différentes cotes dans la cellule de diffusion et pour l'expérience de diffusion du tableau I. La coordonnée temps est en abscisse, tandis que les concentrations sont en ordonnée et évaluées en longueur d'onde ; pour la cuve utilisée d'épaisseur 2,059 cm et la longueur d'onde 5455 Å l'unité de concentration est $\lambda = \Delta c = 0{,}000\ 186\ 5$ g/cm^3 de saccharose. Ce graphique permet donc d'obtenir les valeurs de la concentration instantanée aux différents points du champ de diffusion pour lesquels les coefficients D ont été calculés dans le tableau I. On constate que les coefficients de diffusion D peuvent être mesurés pour de faibles concentrations, ainsi par exemple, pour le point de coordonnée + 0,889 cm et 23,29 heure, la concentration instantanée en ce point sera de 29,3 λ, soit 0,005 464 g/cm^3.

Conclusion

Le calcul de la valeur instantanée du coefficient de Fick, défini par l'équation $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$, à l'aide de la méthode différentielle, montre que les valeurs de D sont, pour une cote donnée dans la cellule, pratiquement constantes avec le temps, tandis que pour un temps donné ces valeurs présentent une légère augmentation avec la cote, plus particulièrement dans la couche liquide supérieure.

Pour le saccharose, quelle que soit la concentration initiale envisagée aussi bien pour de faibles concentrations que pour des concentrations relativement élevées, la façon dont varie la valeur de D dans tout le champ diffusif est la même tout au moins lorsque les solutions envisagées, diffusant l'une dans l'autre, présentent entre elles une différence de concentration suffisamment faible.

II

ÉTUDE ANALOGIQUE D'UN PHÉNOMÈNE THERMOCINÉTIQUE : LA SOURCE INSTANTANÉE DE CHALEUR ET SON ANALOGUE LA SOURCE INSTANTANÉE DE DIFFUSION

NOUVELLE MÉTHODE DE MESURE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION

A. — GENERALITES

Les phénomènes thermocinétiques mettant en jeu de très petites quantités de chaleur, au cours de longs intervalles de temps, peuvent être étudiés à l'aide d'un microcalorimètre du type A. Tian ou mieux du type E. Calvet. Ces microcalorimètres donnent l'enregistrement, en fonction du temps, d'un débit thermique et si les phénomènes étudiés sont lents, ces appareils constituent des systèmes où le régime de température est permanent ou quasi-permanent. L'étude théorique permet alors d'obtenir l'équation de l'appareil et cette équation est en rigoureux accord avec les résultats expérimentaux.

Il était du plus grand intérêt d'étendre le champ d'application de ces appareils à des phénomènes thermocinétiques rapides, c'est-à-dire dans les cas où le dégagement de chaleur est de très courte durée par rapport à la constante de temps des appareils : c'est, par exemple, l'emploi dit en « méthode balistique » du microcalorimètre. L'équation mathématique de l'appareil est alors bien plus compliquée que lors d'un régime permanent.

Or, dans le cas d'un phénomène thermocinétique très rapide se produisant dans un milieu dont les conditions thermiques au contour sont bien définies, une simplification peut être apportée dans l'étude théorique de ce phénomène par l'introduction de la notion de « source instantanée » de chaleur. Dans ces conditions, on obtient à partir de l'équation mathématique un certain nombre de propriétés particulièrement intéressantes pour la répartition de la chaleur dans le milieu envisagé. Il était alors nécessaire de trouver une vérification expérimentale de la loi mathématique déduite de la notion de source instantanée de chaleur. C'est pourquoi nous avons été conduits à effectuer une étude analogique par diffusion verticale dans les liquides.

L'équation de la diffusion verticale dans les liquides est analogue dans certains cas à l'équation de la chaleur; pour des conditions au contour bien définies, la solution expérimentale d'un problème de diffusion pourra être considérée comme une solution analogique du problème thermique correspondant, satisfaisant aux mêmes conditions au contour. Ceci explique l'introduction de la notion de « source instantanée de diffusion » qui n'est autre que la notion analogique mathématique de « source instantanée de chaleur » (pour simplifier, la terminologie « choc de diffusion » et « choc thermique »

sera parfois employée). L'étude expérimentale du choc de diffusion qui peut satisfaire rigoureusement aux conditions mathématiques aux limites et à la condition d'homogénéité du milieu, permet de vérifier convenablement les propriétés déduites, par l'analyse appliquée, de l'équation mathématique du choc thermique. Les conclusions théoriques étant vérifiées, il nous est alors possible de mieux comprendre les résultats expérimentaux obtenus par l'emploi du microcalorimètre en balistique.

On conçoit donc tout l'intérêt que présente, ne serait-ce que pour l'étude purement théorique des appareils microcalorimétriques, l'utilisation d'un appareil interférentiel enregistrant des processus de diffusion verticale dans les liquides. A priori, microcalorimètre étudiant des phénomènes thermocinétiques et interféromètre étudiant des phénomènes diffusifs relèvent de techniques très différentes; mais ils ont un point commun : ils analysent des problèmes correspondant à un même type d'équation. Autrement dit, microcalorimètre et interféromètre se complètent.

B. — PHENOMENE THERMOCINETIQUE DU A UNE SOURCE INSTANTANEE DE CHALEUR

La méthode balistique en microcalorimétrie

(Voir à ce sujet l'ouvrage de base de E. Calvet et H. Prat [14]).

D'une manière générale l'équation de A. Tian représente bien les courbes enregistrées pour des phénomènes très lents ou relativement lents. C'est le cas où le microcalorimètre est utilisé en appareil intégrateur avec compensation approchée, c'est-à-dire que la quantité de chaleur produite dans la cellule se manifestera pendant un grand intervalle de temps, et que seule une faible partie de cette quantité de chaleur sera enregistrée, l'autre partie étant compensée. Il en est de même lorsque l'appareil est employé comme oscillographe, c'est-à-dire sans compensation, l'enregistrement donnant le débit calorifique à chaque instant. Mais si la puissance calorifique est émise pendant un temps très court, l'équation de A. Tian doit être modifiée car elle ne représente plus exactement la courbe enregistrée.

Les phénomènes thermiques de très courte durée sont nombreux et leur étude présente un grand intérêt; ce sera le cas d'une chaleur de mélange, d'une dissolution brutale, etc... L'étude analytique des courbes enregistrées est donc nécessaire pour étendre le champ d'utilisation des appareils microcalorimétriques du type E. Calvet. (Signalons que G. Laville [15] et F. M. Camia [16] ont donné, chacun, une équation de l'appareil valable pour les différentes méthodes d'utilisation). De tels phénomènes où la quantité de chaleur est émise pendant un temps très court constituent des chocs thermiques. Leur étude en microcalorimétrie se fait par la méthode dite « balistique » [17].

Au point de vue terminologie, le terme de choc thermique semblerait impropre car mathématiquement il s'agit beaucoup plus d'une impulsion thermique de très courte durée que d'une percussion. Mais physiquement une percussion thermique ne peut être qu'une impulsion de grandeur finie et de temps très court; aussi cette notion de choc thermique est-elle justifiée.

Son étude expérimentale

Dans un microcalorimètre, la méthode balistique pour la mesure des quantités de chaleur de courte durée correspond à un régime variable. Si en thermocinétique, pour un système homogène géométriquement bien défini, de données au contour fixées, un régime variable est provoqué par une source de chaleur de très courte durée, l'analyse mathématique permet d'obtenir une loi relativement simple pour la répartition des températures. Le calcul n'est valable que pour un système homogène, infini ou semi-infini, thermiquement isolé du milieu extérieur : c'est le cas d'une barre homogène, de section transversale très petite, de longueur infinie où la source de chaleur est localisée en un point de la barre supposée isolée thermiquement, ou bien d'un cylindre de révolution, de grand rayon, dans lequel la source instantanée est localisée suivant l'axe du cylindre. Ce dernier cas, se rapproche de celui d'un microcalorimètre où la cellule est constituée par un cylindre plein homogène dont l'axe a été percé pour permettre de loger sur toute sa longueur une résistance électrique. Le choc thermique est produit par le passage du courant électrique dans cette résistance pendant un temps très bref par rapport à la constante de temps de l'appareil. Ce montage est le plus simple et également le plus proche du montage théorique idéal qu'il soit possible d'effectuer avec un microcalorimètre du type E. Calvet.

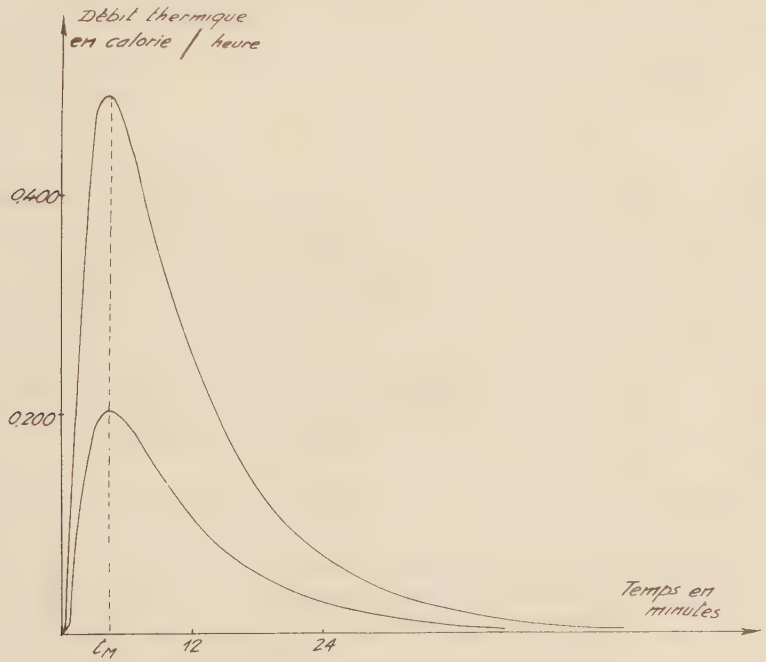


FIGURE 4

Deux expériences de courbes enregistrées au microcalorimètre par la méthode balistique lors de chocs thermiques : dans l'une des expériences, la quantité de chaleur produite dans la cellule microcalorimétrique est bien plus grande que dans l'autre.

Les maxima des deux courbes ont même abscisse t_M et on peut vérifier que leurs ordonnées sont proportionnelles à la quantité de chaleur initialement infusée.

On enregistre alors, en fonction du temps, le débit thermique sous forme d'une courbe à maximum aigu (fig. 4) qui satisfait à certaines des propriétés de la solution particulière de l'équation de la chaleur pour une source de très courte durée :

— l'abscisse t_M du maximum de la courbe enregistrée est indépendante de l'intensité de la source et inversement proportionnelle à la diffusivité du milieu ;

— l'ordonnée du maximum de la courbe enregistrée est proportionnelle à l'intensité de la source de chaleur.

Cette étude expérimentale peut être reliée à une étude mathématique pure.

La notion de source instantanée de chaleur et ses conséquences

La notion de source instantanée de chaleur a été introduite par Kelvin, elle permet la résolution d'un grand nombre de problèmes de thermocinétique en donnant rapidement de nombreux résultats (Voir H. S. Carslaw et J. C. Jaeger [18] et L. R. Ingersoll, J. J. Zobel et A. C. Ingersoll [19]). Dans un solide infini un point constituera une source instantanée de chaleur lorsqu'une quantité finie de chaleur sera brusquement libérée en ce point à un temps donné. Dès à présent nous supposerons que nous avons un système unidimensionnel infini, sous la forme d'une barre homogène, isolée thermiquement, de section transversale très petite et de longueur infinie. Soit alors, Q unités de chaleur libérées soudainement en chaque unité de surface de la section droite de la barre. Si la matière qui constitue la barre a pour chaleur spécifique c et pour densité ρ, l'unité de chaleur élèvera la température de l'unité de volume de $\dfrac{1}{c\rho}$ degrés et, pour Q unités de chaleur, l'unité de volume subira une augmentation de température de $S = \dfrac{Q}{c\rho}$ degrés. La quanté S peut ainsi caractériser en quelque sorte l'intensité de la source instantanée.

Les propriétés thermiques de la substance constituant le solide seront caractérisées par une constante k qui est la conductivité thermique ; k est numériquement égal à la quantité de chaleur qui s'écoule pendant le temps unité à travers l'unité d'aire d'un plan épaisseur unité lorsqu'on établit entre ses faces une différence de température unité. Généralement, on utilise une autre constante définie par $\alpha = \dfrac{k}{c\rho}$ dite diffusivité thermique. Enfin, pour simplifier l'écriture des équations on introduit la variable $\eta = \dfrac{1}{2\sqrt{\alpha t}}$ où t désigne le temps.

Avec ces notations, la température T pour une source instantanée placée en un élément Δl de la barre, situé à la distance $x = l$ de l'origine sera en degrés :

$$T = \frac{S\eta}{\Delta l \sqrt{\pi}} \int_{l}^{l+\Delta l} e^{-(l-x)^2\eta^2}\, dl$$

Lorsque Δl tend vers zéro cette température a pour limite :

$$T = \frac{S\eta}{\sqrt{\pi}}\, e^{-(l-x)^2\eta^2}$$

En faisant un changement d'origine des abscisses, c'est-à-dire en supposant la source instantanée à l'origine des coordonnées on obtiendra l'équation :

$$T = \frac{S\eta}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2\eta^2}$$

Cette équation donne aussi bien la répartition des températures dans toute la barre à un temps donné que la variation, en fonction du temps, de la température en un point bien défini de la barre.

L'étude mathématique de cette solution montre que si un point d'abscisse x_M est donné, la température T passe par un maximum qui a lieu pour :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0,$$

soit :

$$\frac{S\eta}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2\eta^2} \left(\frac{x^2}{4\alpha t^2} - \frac{1}{2t} \right) = 0,$$

c'est-à-dire au temps particulier

$$t_M = \frac{x_M^2}{2\alpha}$$

Ce temps t_M est indépendant de l'intensité de la source instantanée, il ne dépend que de la position du point considéré et de la nature de la substance constituant le solide. De plus la connaissance de t_M et de x_M permet le calcul de α.

La température T devient au point d'abscisse x_M au temps t_M

$$T_M = \frac{S}{x_M\sqrt{2\pi e}}$$

autrement dit pour un point d'abscisse donnée le maximum de température est proportionnel à l'intensité de la source instantanée. Il faut bien remarquer que ces résultats sont théoriques, la notion de source instantanée de chaleur permettant d'obtenir cette solution de l'équation de la chaleur par un traitement purement mathématique. Il s'agit de savoir maintenant si l'expérience confirme la théorie.

Applications aux courbes microcalorimétriques obtenues par la méthode balistique

On retrouve bien par la théorie certaines des propriétés des courbes expérimentales enregistrées en utilisant le microcalorimètre en balistique.

Mais le problème physique n'est pas exactement l'analogue du problème mathématique : certaines conditions aux limites ne sont pas rigoureusement les mêmes. Tout d'abord les conditions géométriques ne sont pas a priori identiques : la théorie mathématique précédente a été établie pour un système infini ou semi-infini mais surtout les coordonnées adoptées paraissent être différentes. La barre constitue un système admettant comme coordonnée, l'abscisse x ; la cellule microcalorimétrique est un cylindre, dont la coordonnée est le rayon r si l'on étudie le phénomène thermique dans un plan de section droite, ce qui revient à supposer le système de révolution autour de l'axe du cylindre. En réalité, nous verrons plus loin que les résultats obtenus pour un

système infini s'appliquent également à un système fini à condition de travailler suffisamment loin d'une des limites du système. D'autre part le rayon de la cellule est relativement petit par rapport à la longueur des fils qui constituent les thermocouples et qui relient entre elles les piles thermoélectriques de l'enceinte interne et de l'enceinte externe. C'est par l'ensemble de ces fils que se fait le passage de la chaleur et cet ensemble ne forme pas un cylindre mais en réalité un système unidimensionnel, la quantité de matière qui le constitue étant la même tant au voisinage de l'enceinte interne que de l'enceinte externe; il n'y a donc pas une augmentation en éventail de la quantité de matière comme cela se traduit dans la section droite d'un cylindre de révolution lorsqu'on s'éloigne de son axe. Il en résulte que l'élément microcalorimétrique forme en fait un système unidimensionnel.

L'homogénéité du système est loin d'être assurée, même en admettant que la cellule microcalorimétrique ne soit équipée de couples thermoélectriques que sur tout le pourtour de sa face latérale et en admettant en première approximation que les pertes par ses extrémités soient négligeables; en effet plusieurs coefficients d'échange superficiel interviennent : passage du cylindre expérimental à la douille en argent, de la douille à l'isolant la recouvrant, enfin de l'isolant aux couples thermoélectriques de l'enceinte interne; de plus chaque matériau constituant l'élément microcalorimétrique a un coefficient de diffusivité propre. On est ainsi conduit à attribuer à cet ensemble une certaine diffusivité moyenne valable uniquement pour l'élément microcalorimétrique considéré.

On conçoit donc que, tout en considérant l'élément microcalorimétrique comme un système unidimensionnel et en lui attribuant une diffusivité moyenne, l'étude en régime variable soit délicate. Si l'on retrouve bien les propriétés particulières attachées aux coordonnées x_M et t_M de la solution de l'équation de la chaleur dans le cas d'un système unidimensionnel soumis à une source instantanée, il n'en est plus de même si l'on veut faire une étude complète de la courbe expérimentale enregistrée par la méthode balistique.

Il est à remarquer que les mesures au microcalorimètre ne peuvent être faites que pour une seule valeur de la coordonnée géométrique car le rayon de la cellule est imposé une fois pour toute. Ceci restreint encore la vérification expérimentale du problème mathématique.

C. — L'ANALOGUE DE LA SOURCE INSTANTANEE DE CHALEUR : LA SOURCE INSTANTANEE DE DIFFUSION

ETUDE ANALOGIQUE

Source instantanée de diffusion

A la notion de source instantanée de chaleur correspond son analogue la « source instantanée de diffusion ». Un choc de diffusion verticale dans un liquide sera produit par une brusque variation de concentration à l'une des extrémités d'une colonne verticale de liquide. La répartition en fonction du temps des concentrations aux différents niveaux de la colonne liquide est alors analogue à celle que l'on obtient dans une barre homogène thermi-

quement isolée, de grande longueur, dont l'une des extrémités est le siège d'une source instantanée de chaleur.

Ici le problème physique est beaucoup plus proche du problème mathématique, en ce qui concerne l'homogénéité du système et les conditions au contour, que dans le cas des phénomènes expérimentaux thermocinétiques. En effet, il est possible de réaliser en diffusion un système complétement isolé du milieu extérieur, parfaitement homogène (abstraction faite du corps qui diffuse), facilement semi-infini. De plus la méthode que nous utilisons permet d'obtenir la répartition des concentrations simultanément dans l'espace et dans le temps.

Réalisation d'un choc de diffusion

On opère avec une colonne verticale de liquide de grande longueur et pour réaliser le choc de diffusion en l'une de ses extrémités par brusque variation de concentration on dispose sur le « plancher » de la cellule-laboratoire un petit cristal ou une fine couche de solution saturée du corps dont on veut étudier la diffusion. La fine couche de solution saturée est amenée sous la colonne liquide par gravité en s'aidant d'un robinet à pointeau très fin. Lorsque le corps diffusant est plus léger que le liquide dans lequel on veut étudier sa diffusion, on en déposera une très mince couche à la surface de la colonne liquide; ce sera par exemple le cas pour l'étude de la diffusion de l'éther dans l'eau. Dans tous les cas il faudra vérifier que le remplissage de la cellule s'est bien réalisé symétriquement dans tout le plan horizontal.

Les études expérimentales ont été effectuées soit avec un cristal de phénol, soit avec un cristal ou une solution concentrée de saccharose [20]. La cuve de diffusion était disposée de telle sorte qu'il soit possible d'enregistrer la trace de son plancher afin de déterminer la cote zéro sans ambiguïté.

Etude qualitative des interférogrammes enregistrés après un choc de diffusion

Ici, on satisfait rigoureusement aux conditions au contour de non-échange avec le milieu extérieur car parois, plafond et plancher de la cellule de diffusion sont absolument étanches au corps diffusant. Le problème physique est strictement analogue au problème mathématique quant à la condition d'isolation thermique. Il en est de même pour la condition d'homogénéité du milieu, la « source instantanée » de diffusion appartenant à la colonne liquide elle-même dans laquelle se produit la diffusion et la grandeur de cette source instantanée pouvant être strictement mesurée, alors que bien souvent dans le cas de la chaleur la source est extérieure au milieu et sa mesure est ainsi moins bien définie.

La figure 5 donne la reproduction schématique d'un interférogramme de choc, les coordonnées étant en ordonnées la cote dans la cellule de diffusion et en abscisses le temps. Il est intéressant de comparer également les clichés photographiques II correspondants à des interférogrammes normaux de diffusion avec les clichés photographiques III et IV qui sont des interférogrammes de diffusion obtenus par la méthode du choc. Les détails techniques sont indiqués dans les différentes légendes.

La comparaison des deux types d'interférogrammes (normal, page 29, et

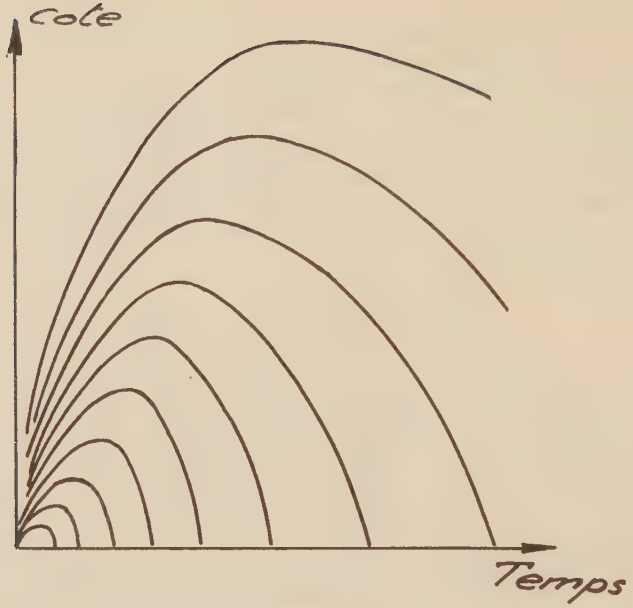


FIGURE 5
Reproduction schématique d'un interférogramme obtenu par la méthode de la « source instantanée » de diffusion.

choc, page 47) montre que les interférogrammes obtenus par la méthode du choc sont d'un type tout à fait caractéristique : pour tout un groupe de courbes d'équiréfringence chacune d'elles passe par un maximum. L'étude de ces maxima conduit à tracer les courbes $x_M = f(t_M)$ où les indices M indiquent que les coordonnées x et t sont celles des maxima des courbes de niveau $c = C^{te}$ projetées sur le plan des (x, t).

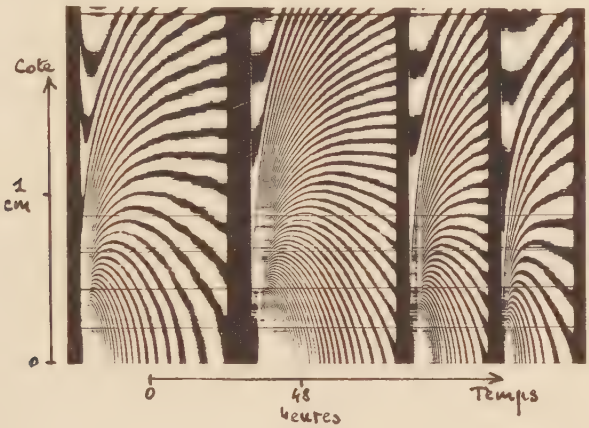
Quelle que soit l'amplitude initiale du choc, tout au moins pour une variation d'amplitude pas trop grande et pour un domaine de concentration relativement étendu, l'expérience montre que les courbes $x_M = f(t_M)$ se superposent pendant un temps assez grand pour une substance diffusante et une température données. Autrement dit, pour une cote donnée, la concentration en fonction du temps passe par un maximum, ce maximum se produisant toujours à la même époque et cela même si l'amplitude initiale de la source instantanée varie. C'est seulement le nombre de courbes enregistrées qui varie avec l'intensité de la source instantanée. Ces résultats ne sont rien d'autre que la transposition de la condition $t_M = \frac{x_M^2}{2\alpha}$ pour $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$ qui indique que la température de la barre en un point, passe par un maximum au bout d'un temps dépendant uniquement de l'abscisse du point sur la barre et de la diffusivité thermique de la substance, la quantité S qui caractérise l'intensité de la source de chaleur n'intervenant pas.

Il faut cependant remarquer que la superposition des courbes $x_M = f(t_M)$ n'est plus possible au bout d'un certain temps — d'ailleurs assez grand puisqu'il est de quelques jours —, mais cette disparition coïncide d'une part, avec un étalement sur l'interférogramme des courbes d'équiréfringence, ce qui

Clichés photographiques III

Interférogrammes de choc (Phénol).

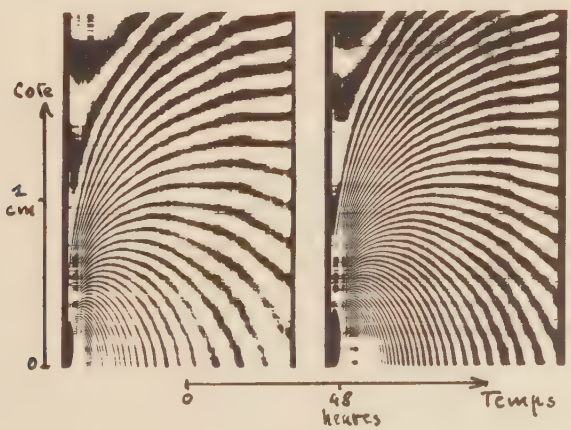
Interférogrammes correspondant à quatre chocs de diffusion d'intensité différente. Cristal de phénol sous colonne d'eau dans la cellule-laboratoire, eau dans la cellule-témoin, mêmes coordonnées que le cliché II.



Clichés photographiques IV.

Interférogrammes de choc (Saccharose).

Ils sont de même type que ceux du cliché III. On a opéré avec des cristaux de saccharose. Même mode opératoire et mêmes coordonnées que pour le cliché III.



entraîne un mauvais pointé des maxima, tandis que, d'autre part, il se produit un début d'arrivée des molécules diffusantes au voisinage du plan supérieur de la colonne liquide (le système en diffusion ne peut plus être considéré comme étant en milieu infini ou semi-infini).

Remarquons que la courbe analogique du choc thermique enregistrée au microcalorimètre par la méthode balistique n'est autre que la section par une droite $x = C^{te}$ des courbes de l'interférogramme. Cette section donnera les variations de concentration en fonction du temps. De plus pour chaque cote x le maximum de la courbe $c = f(t)$ coïncide avec le maximum des courbes enregistrées $c = C^{te}$.

D'autre part, alors que pour un microcalorimètre la valeur de x est pratiquement imposée par construction, ici l'étude peut se faire pour un intervalle des valeurs de x relativement grand.

Etude quantitative

La première étude quantitative qui s'impose consiste à vérifier si, pour une cote donnée, la répartition des concentrations en fonction du temps suit bien la loi mathématique.

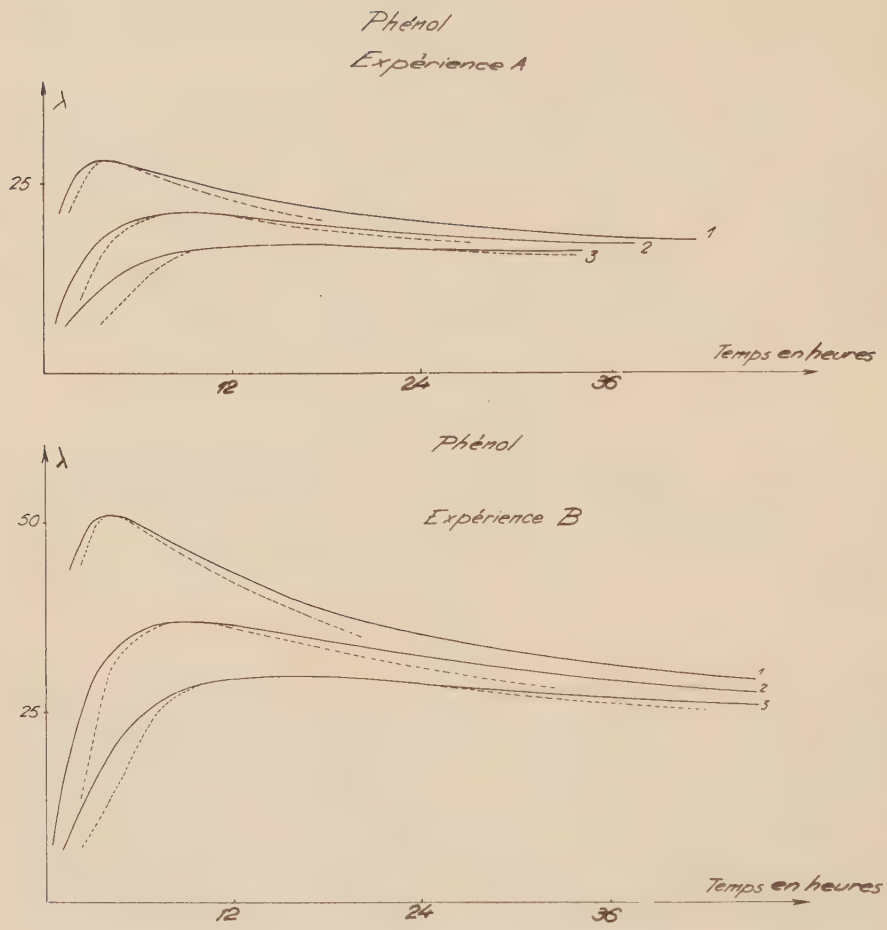
A partir de la solution mathématique, qui suppose la source instantanée à l'origine,

$$T = \frac{S\eta}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2\eta^2}$$

il est possible pour une valeur donnée de x de construire par points la courbe $T = f(t)$. Cette courbe étant tracée, on détermine la courbe expérimentale correspondante en pointant sur l'interférogramme, en fonction du temps, les raies d'équiréfringence à la même cote x. Par une transformation convenable des coordonnées on amène le maximum de la courbe théorique à coïncider avec le maximum de la courbe expérimentale, puis par la même transformation des coordonnées de la courbe expérimentale on obtient un nouveau tracé de cette courbe expérimentale transposé à la courbe théorique. On vérifie alors que, si pour le phénol la transposition n'est pas très bonne, par contre pour le saccharose la courbe expérimentale suit bien la courbe théorique.

La figure 6 représente, pour différents niveaux dans la cellule de diffusion et pour différents chocs, les variations de concentration en fonction du temps (en trait plein courbes expérimentales, en tirets courbes théoriques transposées aux courbes expérimentales). Les expériences A et B correspondent à deux chocs de diffusion du phénol dans l'eau l'intensité d'un des chocs (expérience B) étant presque le double de l'autre. Avant les maxima des courbes $c = f(t)$, la coïncidence entre chaque couple de courbes expérimentale-théorique est relativement mauvaise puisque, par exemple, pour l'expérience A courbe 2 (cas le plus défavorable : la concentration moyenne instantanée aux maxima des courbes d'équiréfringence est faible de 15 à 20 longueurs d'onde), la différence de concentration entre la valeur réelle et la valeur calculée est de l'ordre de 4 (temps 2,4) à 1 (temps 4,8) longueurs d'onde. Ceci a lieu pour une concentration moyenne de 15 à 20 longueurs d'onde ce qui fait donc un écart de 26 à 5 % bien fort pour une mesure thermocinétique. Par contre, au voisinage des maxima puis pendant un temps relativement long, la concordance est bien meilleure soit environ 2 à 4 %, ce qui est peut être insuffisant pour une

FIGURE 6a



a) *Deux expériences de diffusion du phénol dans l'eau par la méthode du choc.*

Les courbes représentent pour l'expérience A ou B les variations de concentration (ordonnée) en fonction du temps (abscisse) à différents niveaux de la cellule de diffusion. Les courbes en trait plein sont les courbes expérimentales obtenues en pointant sur l'interférogramme, à des niveaux bien définis, les axes de densité optique des raies $c = C^{te}$ en fonction du temps, autrement dit ce sont les courbes analogiques du choc thermique (elles correspondent aux courbes de la figure 4). En pointillé, sont tracées les courbes théoriques transposées aux courbes expérimentales en amenant les maxima de chaque couple de courbes théorique-expérimentale en coïncidence par changement convenable des coordonnées.

Données expérimentales : épaisseur de la cuve, 2,059 cm, longueur d'onde: 5 455 Å.

Les concentrations sont données en longueur d'onde, il est possible d'étalonner l'appareil et de connaître à quelle variation Δc de concentration correspond une longueur d'onde. Pour les données expérimentales précédentes et pour le phénol :

$$1\,\lambda = \Delta c = 0{,}000\,132\,9\ \text{g/cm}^3.$$

Expérience	Courbe	Cote en mm à partir du plancher de la cellule de diffusion
A	1	4,820
	2	7,064
	3	9,249
B	1	4,875
	2	7,119
	3	9,266

FIGURE 6*b*

b) *Une expérience de diffusion du saccharose dans l'eau par la méthode du choc.*

Les courbes en trait plein sont les courbes expérimentales, en pointillé les courbes théoriques transposées.

Mêmes données expérimentales que pour *a*) mais $1\lambda = \Delta c = 0{,}000\,186\,5$ g/cm³ de saccharose.

Courbe	Cote en mm à partir du plancher de la cellule de diffusion
1	3,741
2	5,020
3	7,316
4	9,546

étude de la diffusion proprement dite mais ce qui est déjà acceptable pour une étude analogique thermocinétique, car il ne faut pas oublier que la précision dans les mesures expérimentales thermocinétiques est bien inférieure à celle obtenue dans les mesures de diffusion.

L'expérience de choc effectuée par diffusion du saccharose dans l'eau donne des résultats expérimentaux bien plus voisins des résultats théoriques que ceux observés dans le cas du phénol. Avant les maxima des courbes $c = f(t)$, la précision (courbe 2) est de 4 %. Cette précision devient de l'ordre de 1 % et bien inférieure à cette valeur au voisinage des maxima et pendant des temps très longs après les maxima, puisque nous trouvons encore une précision de 1,25 % pour les courbes 2, 3, 4 après 60 heures d'expérience. Or, en thermocinétique, il est rare d'avoir des mesures expérimentales qui correspondent aux valeurs calculées théoriquement à moins de 5 % près (voir à ce sujet dans la bibliographie [19] de nombreux exemples). La méthode par source instantanée de diffusion, utilisant la diffusion du saccharose dans l'eau, permet donc d'obtenir des solutions physiques analogiques presque parfaites du problème mathématique correspondant à la notion de source instantanée thermique.

D. — NOUVELLE METHODE DE MESURE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION

Il nous faut maintenant utiliser les propriétés particulières attachées aux coordonnées des maxima des courbes d'équiréfringence.

En thermocinétique, le fait de calculer $\frac{\partial T}{\partial t}$ en supposant la diffusivité indépendante de la température, entraîne par analogie la constance du coefficient de diffusion D et son indépendance de la concentration. Aux maxima des courbes d'équiréfringence ce coefficient D sera donné par $D = \frac{1}{2}\frac{x_M^2}{t_M}$ on

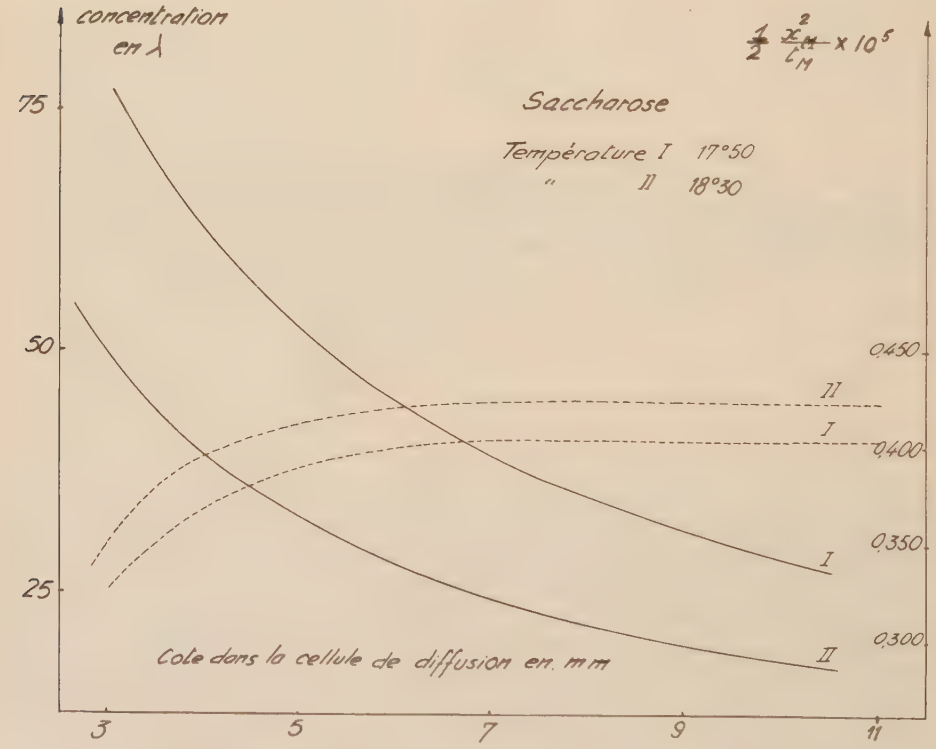


FIGURE 7

Résultats relatifs à deux expériences de diffusion du saccharose dans l'eau par la méthode du choc, à deux températures 17°50 et 18°30, les intensités des chocs étant nettement différentes.

Les pointés ont été faits aux maxima des courbes d'équiréfringence. Les abscisses représentent la cote x dans la cellule de diffusion en mm. L'axe gauche des ordonnées représente la concentration c (l'unité de concentration est égale à 0,000 186 5 g/cm³ de saccharose), les courbes correspondantes $c = f(x_M)$ sont en trait plein. L'axe de droite représente les valeurs de $D.10^5 = \frac{1}{2}\frac{x^2_M}{t_M}.10^5$, les courbes correspondantes sont en pointillé.

est donc amené à tracer les courbes $\left(x_M, \frac{1}{2}\frac{x_M^2}{t_M}\right)$. Pour un intervalle de x_M relativement grand, on constate que la quantité $\frac{1}{2}\frac{x_M^2}{t_M} = f(x_M)$ présente sensiblement un palier ce qui correspond à une valeur bien définie du coefficient de diffusion. Comme les coordonnées des maxima des courbes d'équiconcentration sont indépendantes de l'amplitude initiale de la source instantanée, le coefficient de diffusion garde une valeur constante pour des concentrations nettement différentes. Aussi est justifiée la validité de l'hypothèse initiale selon laquelle D serait indépendant de la concentration, tout au moins dans le domaine où nous opérons. Nous donnons, ci-joint, sur un même graphique (fig. 7) les courbes représentant en fonction de la cote dans la cellule, la concentration aux maxima évaluée en longueurs d'onde et les valeurs de $\frac{1}{2}\frac{x_M^2}{t_M}$.

Remarque sur la première méthode

La première méthode de mesure des coefficients de diffusion de E. Calvet présente l'avantage de donner D pour tous les points du champ de diffusion à n'importe quel instant désiré, mais elle exige un grand nombre de pointés et le calcul de la dérivée d'une courbe; ce sont là de graves inconvénients.

Le tableau I précédent comprend près de 600 points pour lesquels D a été calculé; en réalité il n'a pas été tenu compte des points pour lesquels les valeurs de D étaient peu précises (*), et au début environ 750 points avaient été déterminés. Or chaque point nécessite deux séries de pointés, un suivant la droite $x = C^{te}$, l'autre suivant la droite $t = C^{te}$. Pour une solution de saccharose à 3 % diffusant dans l'eau pure, le nombre de franges d'équiréfringence est de l'ordre de 160; en effectuant 40 coupes horizontales et 15 coupes verticales le nombre de pointés sera d'environ 5 200 au minimum (en supposant 80 et 120 le nombre moyen de raies se trouvant respectivement sur les deux types de coupes) auxquels il faut ajouter les déterminations des coordonnées des différents points envisagés, soit encore près de 1 500 pointés. Tout ceci suppose que les mesures ne sont effectuées qu'une seule fois. Nous estimons avoir fait pour le tableau I plus de 10 000 pointés. Pour le tableau II diffusion du saccharose 5 % dans l'eau pure apparaissent près de 270 franges noires, le nombre moyen de ces franges suivant les sections horizontales est de 125 et verticales de 225; comme 40 coupes horizontales et 20 verticales ont été effectuées, le nombre des pointés est de 9 500 auxquels s'ajoutent les déterminations de coordonnées des différents points; au total le nombre des pointés effectués pour le tableau II doit atteindre 17 000. Ce nombre considérable de pointés constitue un handicap sérieux pour la méthode différentielle, le dépouillement des clichés devenant très laborieux si l'on veut étudier d'une manière systématique tout le champ de diffusion; un cliché obtenu expérimentalement en dix jours peut demander plus d'un mois de dépouillement.

(*) C'était le cas lorsque les franges d'équiréfringence étaient très peu inclinées sur les sections de dépouillement de l'interférogramme.

Avantages de la nouvelle méthode

En réalité, sauf dans le cas où l'on étudie la diffusion en soi pour en déterminer les lois, il n'est pas nécessaire de connaître D pour toute l'étendue du champ diffusif ; en outre, la variation de D en fonction de la concentration au cours du temps étant très faible pour un système donné, sa valeur moyenne suffira largement dans la plupart des cas. Autrement dit, on est ramené à déterminer le plus rapidement possible le coefficient de diffusion ; il faut donc d'une part réduire les pointés sur les interférogrammes, d'autre part éviter le plus possible les calculs et les dérivations de courbes.

Ainsi apparaît tout l'avantage que présente la méthode par « source instantanée » pour la détermination des coefficients de diffusion : les pointés sont réduits au strict minimum, et aucune dérivation de courbes n'intervient, ce qui représente un gain de temps considérable. La valeur du coefficient de diffusion sera alors obtenu très rapidement. Ainsi, un interférogramme de choc présente, en général, une cinquantaine de franges dont il faut déterminer les coordonnées des maxima, ce qui fait en tout 200 pointés ; le dépouillement du cliché peut alors être effectué en moins d'un jour.

Résultats numériques

Nous donnons quelques résultats numériques obtenus par la méthode de « source instantanée » de diffusion.

Le tableau IV rassemble les valeurs des paliers des courbes $\left(x_M, \frac{1}{2}\frac{x_M^2}{t_M}\right)$ pour le saccharose et le phénol, le solvant étant l'eau, à différentes températures.

Ces valeurs sont en bon accord, non seulement, avec celles que nous avons obtenues par la première méthode de mesure des coefficients de diffusion, mais avec les valeurs trouvées par d'autres auteurs à l'aide de méthodes expérimentales tout à fait différentes.

TABLEAU IV

Diffusion par la méthode du choc

Saccharose dans l'eau		*Phénol dans l'eau*	
Température ± 0°05 C	$\left(D = \frac{1}{2}\frac{x_M^2}{t_M}\right)\cdot 10^5$ en C.G.S.	Température ± 0°05 C	$\left(D = \frac{1}{2}\frac{x_M^2}{t_M}\right)\cdot 10^5$ en C.G.S.
16°40	0,367	17°45	0,820
17°50	0,404	17°80	0,825
17°85	0,410	19°55	0,850
17°95	0,415	19°85	0,852
18°30	0,423	19°90	0,854
19°20	0,434		

Influence de divers facteurs

Nous discuterons maintenant de la précision des mesures et de l'influence de certains facteurs.

Température

L'étude de l'influence de la température est importante puisque nous avons indiqué qu'il était préférable de travailler avec une lente dérive de température plutôt qu'avec un thermostat.

Sur la figure 7 sont indiquées les valeurs de la fonction $\frac{1}{2}\frac{x_M^2}{t_M} = f(x_M)$ pour deux températures différentes tandis que les graphiques de la figure 8 donnent les positions des paliers de ces courbes pour différentes températures dans le cas du phénol et dans le cas du saccharose.

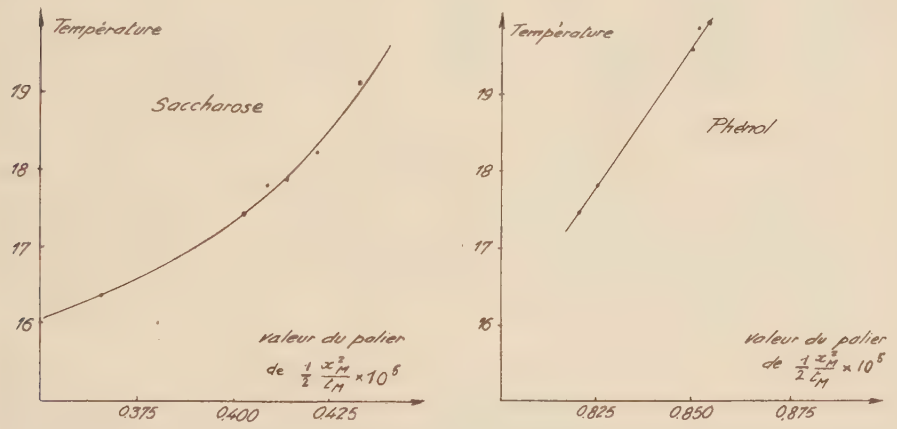


FIGURE 8

Influence de la température sur la position du palier des courbes $\frac{1}{2}\frac{x^2_M}{t_M} \cdot 10^5 = f(x_M)$ *pour le saccharose et pour le phénol.*

Pour le saccharose, l'influence de la température sur la position des paliers des courbes $\frac{1}{2}\frac{x_M^2}{t_M} = f(x_M)$ n'est pas une fonction linéaire; on peut prendre pour valeur moyenne du coefficient de température 4 % par degré; quant au phénol les mesures ayant été effectuées pour deux groupes de température assez éloignés l'un de l'autre, sans détermination intermédiaire, il est difficile de conclure sur la forme de la fonction représentant les valeurs des paliers en fonction de la température, mais on peut prendre un coefficient de température de l'ordre de 1,70 % par degré.

La disposition de l'appareil interférentiel dans une cave et quelques précautions élémentaires font que la dérive de température reste inférieure à 0,05 degré par 24 heures, même pour une variation brusque des conditions climatiques extérieures.

Dans ces conditions, pour le phénol de coefficient de température 1,70 % par degré et en admettant une dérive de température de la salle de ± 0°05 soit un écart maximum de 0°10, la variation de $\frac{1}{2}\frac{x_M^2}{t_M}\cdot 10^5$ sera d'environ 1,41 unités de la troisième décimale; pour le saccharose de coefficient de température 4 % par degré et pour une dérive de ± 0°05 soit encore un écart extrême de 0°10, la variation de $D\cdot 10^5$ sera de 1,6 unités de la troisième décimale.

Par conséquent, il est légitime d'opérer avec une dérive de température et l'erreur introduite est bien inférieure à ce que l'on pourrait penser à priori.

Remarquons que pour le saccharose nous avons $D\cdot 10^5 = 0{,}423$ à 18°30; le coefficient de température étant de 4 % par degré, la valeur du palier pour la température de 20°05, qui est la température correspondant à l'expérience de diffusion normale ayant servi à établir le tableau I par mesure de D par la méthode différentielle, est d'environ 0,452. Or la valeur moyenne de $D\cdot 10^5$ dans le tableau I pour les faibles concentrations, c'est-à-dire pour les cotes comprises entre + 0,800 et + 1,000 cm est de 0,450 ± 0,005. Non seulement on retrouve par la méthode du choc de diffusion les mêmes valeurs de D, mais cette méthode nous permet de prolonger les mesures pour de bien plus faibles concentrations : sur la figure 7 la fin du palier de la courbe $\left(x_M, \frac{1}{2}\frac{x_M^2}{t_M}\right)$ pour l'expérience à 18°30 correspond à une concentration nettement inférieure à 10 λ, tandis que d'après les graphiques de la figure 3 les données du tableau I n'ont pas pu être déterminées avec précision pour des concentrations inférieures à 15 λ. Il est donc possible par la méthode du choc de faire des mesures pour des concentrations instantanées de l'ordre de $10\ \lambda = 0{,}001\ 86\ g/cm^3$ dans le cas du saccharose.

Milieu fini

L'équation du choc thermique dans un mur homogène infini est également valable pour un mur fini, isolé sur ses deux faces, la chaleur étant infusée à la face-origine, à condition d'opérer à une distance de la source inférieure à 0,444..., l'épaisseur du mur étant prise égale à un [21]. Ici notre cellule de diffusion a une hauteur de 6 cm et nous travaillons entre les cotes 0 et 1,5 cm; par conséquent l'influence du plafond ne peut se faire sentir sur le temps de passage du maximum.

Influence de la couche initiale saturée formée par la dissolution du cristal

La solubilité du saccharose dans l'eau est à 20° de 203,9 g pour 100 g d'eau. La section carrée de la cellule de diffusion est de 2,574 cm^2. Nous utilisons des cristaux pesant de 0,010 à 0,015 g, ce qui représente une couche initiale saturée d'épaisseur de 0,0019 à 0,0028 cm environ. Il en résulte une imprécision sur la cote zéro de 0,002 ou 0,003 cm. En réalité, ces valeurs sont bien plus fortes que les valeurs réelles car nous supposons ici que la couche est saturée sans échange avec le milieu, ce qui n'est pas expérimentalement le cas. Nous avons donc là des valeurs extrêmes maxima.

Les pointés sur les clichés se font à 0,0004 cm près, par conséquent l'erreur introduite par la machine à mesurer est inférieure à celle provenant de l'indétermination initiale de la cote zéro.

Pour $x_M = 0{,}7$ ou 1,2 cm, $t_M = 0{,}7$ ou 2,0 cm ; en posant $A = \frac{x_M^2}{t_M}$ on en déduit $\frac{dA}{A} = 2\frac{dx}{x} + \frac{dt}{t}$.

Nous n'avons à tenir compte pour dx que de l'erreur introduite par l'imprécision du zéro de la cote, soit donc $dx = 0{,}002$ cm ou $dx = 0{,}003$ cm suivant le poids de cristal utilisé. Quant à dt, c'est l'erreur de la machine à mesurer soit 0,0004 cm pour 0,7 ou 2,0 cm, erreur négligeable par rapport à celle commise sur x. Il est donc possible d'établir le tableau suivant :

Tableau V

x_M cm	t_M cm	Poids du cristal de saccharose en g	dx	$\frac{dA}{A}$
0,7	0,7	0,010	0,002	0,006
1,2	2,0	0,010	0,002	0,003
0,7	0,7	0,015	0,003	0,009
1,2	2,0	0,015	0,003	0,005

Précision des mesures :

Précision des mesures :

Sur les valeurs de $D \cdot 10^5$ l'erreur due à la température est de l'ordre de 0,0015 ; il en résulte que pour x_M voisin de 1 cm la valeur du palier des courbes $\left(x_M, \frac{1}{2}\frac{x_M^2}{t_M}\right)$ est connue à mieux que 0,005 près. C'est là l'erreur la plus forte que l'on puisse commettre dans le cas le plus défavorable ; en pratique, on peut admettre que le palier est sûrement connu à 0,003 près ; autrement dit les valeurs de $D \cdot 10^5$ dans le tableau IV sont données à $\pm$ 0,003 près, toutes les erreurs étant comprises : température, dépouillement du cliché, imprécision sur la cote zéro.

Pour le saccharose la valeur moyenne du coefficient de diffusion ($\cdot 10^5$) dans le domaine des températures où nous opérons est de 0,400 ; cette valeur étant connue à 0,003 près, la précision sur la mesure du coefficient de diffusion est donc de 1,5 %. Pour le phénol, la précision sera plus grande, soit 0,7 %.

Remarquons que si le choc est réalisé à partir d'un petit cristal, la dissolution de ce dernier peut ne pas être quasi-instantanée et durer quelques minutes. Le temps zéro est alors mal défini. On peut le préciser par extrapolation de la courbe $x_M = f(t_M)$ en supposant qu'initialement, pour $x_M = 0$ $t_M = 0$. Dans ces conditions nous avons vérifié que les interférogrammes obtenus pour des chocs réalisés soit avec un cristal, soit avec une fine couche liquide, donnent des résultats concordants.

Microméthode

Les méthodes optiques sont généralement les plus sensibles dans les mesures de diffusion; la méthode par « source instantanée » de diffusion accroît encore cette sensibilité car elle permet de travailler avec très peu de substance. Ainsi un cristal de saccharose de 0,010 g suffit pour fournir, avec une cuve de 2 cm d'épaisseur, un interférogramme comportant une cinquantaine de franges. On possède donc là une microméthode de choix, car bien souvent il est plus aisé d'avoir un petit cristal d'une substance qu'une quantité nécessaire à la préparation d'un volume convenable de solution.

D'autre part, cette méthode par « choc » permet de déterminer les coefficients de diffusion pour des concentrations instantanées très faibles, inférieures à 10 λ (pour l'épaisseur de cuve employée ici) et par là encore elle constitue une microméthode.

E. — CONCLUSIONS

La notion de « source instantanée » de chaleur, utilisée pour résoudre théoriquement certains problèmes de thermocinétique et en particulier pour rechercher une loi satisfaisant aux courbes enregistrées par un microcalorimètre fonctionnant en balistique après un choc thermique, nous a conduit à faire l'étude analogique du problème mathématique reposant sur la notion de « source instantanée » de diffusion lors de la diffusion verticale d'un corps dans un liquide.

L'emploi de l'interféromètre enregistreur permet d'obtenir l'image optique d'un choc thermique unidimensionnel simultanément pour toutes les valeurs de la coordonnée géométrique et de la coordonnée temps. Les conditions mathématiques d'isolation thermique ou de non-échange au contour et d'homogénéité du milieu sont expérimentalement satisfaites en toute rigueur. Les pointés des maxima sur tout un groupe de courbes d'équiréfringence des interférogrammes permettent de vérifier expérimentalement les propriétés déduites théoriquement de l'équation de Fourier en utilisant le concept de « source instantanée » de chaleur. Notre étude a montré que ces solutions physiques analogiques du problème mathématique thermocinétique peuvent être plus précises que les solutions expérimentales thermocinétiques elles-mêmes.

En dehors de cette étude analogique, la notion de « source instantanée » de diffusion permet de mesurer d'une manière rapide et simple les coefficients de diffusion. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles déterminées par la méthode classique différentielle et également avec celles indiquées par d'autres auteurs ayant utilisé des techniques tout à fait différentes. La précision est de l'ordre de 1 % alors qu'elle était de 0,5 % pour la première méthode. Enfin à la rapidité de cette mesure des coefficients de diffusion s'ajoute également l'avantage de constituer une véritable microméthode.

III

ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION SPONTANÉE DES SOLUTIONS ALUMINO-SODIQUES

Ce sera là une des applications les plus intéressantes et les plus caractéristiques de l'interféromètre.

Les solutions alumino-sodiques, dont les procédés de préparation peuvent être nettement différents (dissolution d'aluminium pur ou d'alumine amorphe ou encore d'un gel d'alumine dans la solution alcaline) présentent selon les conditions de concentration mises en jeu, une évolution en fonction du temps qui peut se faire très lentement, la précipitation n'intervenant dans certains cas qu'au bout de plusieurs mois. Il est alors difficile de considérer ce phénomène comme une simple précipitation due à une rupture d'un état initial de sursaturation. L'étude totale de l'évolution de la solution alumino-sodique depuis sa préparation jusqu'à sa précipitation, c'est-à-dire l'étude du passage de l'alumine en solution à l'alumine à l'état solide méritait d'être effectuée. Seuls des appareils enregistreurs permettent une étude totale et systématique du phénomène; de plus, la lenteur du processus demande l'emploi d'appareils très sensibles. Dès lors on conçoit tout l'intérêt que présente l'utilisation d'un interféromètre enregistreur ou d'un microcalorimètre.

Position du problème

De nombreux travaux ont été effectués sur les solutions alumino-sodiques, mais il est difficile d'en déduire quelques conclusions générales sur les structures de ces solutions, encore moins d'en pénétrer le mécanisme de décomposition spontanée. Il est vrai que la plupart des études ont porté sur des solutions étendues (J. Heyrovsky [22], H. Bode [23], ...) ou bien sur des solutions peu concentrées obtenues en partant d'une solution d'un sel neutre, comme le nitrate d'aluminium, que l'on alcalinise par exemple par l'ammoniaque (G. Jander et A. Winkel [24], K. F. Jahr et A. Brechlin [25], P. Souchay [26], ...). De plus, les auteurs ont travaillé sur des solutions très stables pouvant se conserver plusieurs mois (K. F. Jahr en particulier) et ont systématiquement éliminé l'étude des solutions en voie d'évolution. Si R. Fricke [27] est un des rares auteurs à avoir fait des mesures sur des solutions concentrées aussi bien en alumine qu'en alcali, il n'a cependant pas tenté de faire des expériences systématiques au voisinage de leur zone de précipitation.

D'autre part, peu d'études ont été faites sur des solutions dont les teneurs en alcali et en alumine se rapprochent de celles utilisées industriellement où la concentration doit être telle qu'elle permette d'obtenir une production maximum d'alumine pour un volume et un temps donnés. L'expérience a montré que la concentration répondant le mieux à ces conditions est voisine de 4N en NaOH. Nous avons donc recherché à nous rapprocher

des concentrations industrielles et à effectuer l'étude continue de la solution, en fonction du temps, jusqu'à sa décomposition spontanée, autrement dit nous avons essayé de faire la jonction entre le stade solution et le stade solide.

La structure à l'état solide de l'alumine cristallisée est bien connue et H. D. Megaw [28] a pu déterminer par analyse du cristal aux rayons **X** les dimensions de la maille élémentaire d'hydrargillite; de même, la maille de la bayerite est connue (A. Unmack [29]). Ce sont là des données certaines sur la structure du précipité obtenu par décomposition spontanée. A l'état de solution les seules données que nous possédions sur les solutions de concentration voisine des solutions industrielles sont des mesures relatives à des essais industriels portant sur la température, la pression, etc... autrement dit sur les divers facteurs agissant sur la décomposition.

Aussi, dès 1950, E. Calvet, H. Thibon et leurs collaborateurs [30, 31], abordèrent l'étude de la décomposition des solutions alumino-sodiques d'une part en utilisant la méthode interférométrique de E. Calvet et d'autre part en faisant des mesures microcalorimétriques avec l'appareil Tian-Calvet. Ce travail fut surtout destiné à rechercher les conditions les plus favorables de la précipitation et à vérifier si les solutions étaient colloïdales ou non. Toutefois l'étude du processus d'évolution des solutions précédant l'apparition d'une phase solide n'avait pas encore été entreprise de façon systématique.

C'est précisément cette étude de l'évolution des solutions alumino-sodiques, préalablement à la précipitation de l'hydrate, évolution connue sous le nom de « vieillissement », que nous avions en vue. Cette étude a été conduite simultanément par voie microcalorimétrique et par voie optique. On conçoit l'avantage que présente la mise en œuvre de deux méthodes expérimentales a priori si différentes, alors que l'interféromètre nous permet de « voir » la solution tout en connaissant à chaque instant et en chaque point sa concentration, le microcalorimètre nous renseignera sur le débit thermique dû à l'évolution de cette solution.

L'étude optique à l'interféromètre Jamin a été effectuée de deux façons absolument différentes :

1) Etude simple du vieillissement d'une solution alumino-sodique,
2) Etude de la diffusion verticale de solutions alumino-sodiques.

Préparation des solutions alumino-sodiques

Pour se rapprocher le plus possible des concentrations industrielles tout en ayant des solutions de composition parfaitement connue, les solutions alumino-sodiques sont préparées par dissolution d'aluminium extra-pur (99,99 %) dans une solution de soude pure décarbonatée et concentrée; l'opération est effectuée en atmosphère inerte. De plus, on utilise un bain-marie dont on maintient la température à peu près constante, au voisinage de 80 °C pendant toute la durée de l'attaque de l'aluminium par la soude. Après dissolution complète du métal, on ramène aussi rapidement que possible la solution à la température ambiante.

Les solutions seront caractérisées par leur rapport moléculaire caustique — désigné par l'abréviation RMC — qui est le rapport moléculaire Na_2O/Al_2O_3. Le travail a été effectué à l'interféromètre pour des températures comprises entre 18° et 20 °C, pour des solutions aluminosodiques qui seront toutes 4N en soude totale et dont le RMC sera compris entre 1,25 et

l'infini. Les solutions de RMC inférieur à 1,25 n'ont pu être étudiées, leur précipitation étant alors trop rapide. Les mêmes solutions qui sont étudiées à l'interféromètre sont également suivies au microcalorimètre.

Le RMC des solutions a été vérifié par la méthode de dosage volumétrique de Bogolenov [32] : tandis que dans un premier essai l'alcali total est dosé par l'acide chlorhydrique (indicateur : acide rosolique), dans un deuxième essai l'acide est versé jusqu'à redissolution de l'alumine (indicateur de Kahlbaum : acide paraazobenzylaniline-benzosulfonique) ; la teneur en alumine correspond à la différence entre ces deux dosages.

Remarques sur la conservation des solutions alumino-sodiques

Le comportement de la solution alumino-sodique au cours de son vieillissement est fonction de son histoire. La forme des vases, la nature de la matière constituant les parois des récipients, la plus ou moins grande rugosité de ces parois et surtout l'agitation modifient cette évolution. Pour que les expériences soient strictement comparables entre elles, il faut absolument toujours opérer dans les mêmes conditions de préparation et de conservation de la solution. C'est seulement si l'on tient compte de ces impératifs que les résultats sont parfaitement reproductibles. Deux solutions préparées par le même procédé ne pourront être comparées que si leur histoire antérieure à la précipitation est rigoureusement la même.

Ici, nous n'avons pas à tenir compte de l'agitation dont l'action est capitale car dans la cellule de la cuve interférométrique lors d'un vieillissement ou dans une cellule microcalorimétrique le liquide reste parfaitement immobile ; par contre, nous avons vérifié que pour une même solution son évolution n'était pas modifiée sensiblement suivant qu'elle était conservée dans la cellule interférométrique ou dans la cellule microcalorimétrique, quoique l'une soit parallélépipédique et l'autre cylindrique. Il est vrai que ces deux cellules ont à peu près la même section carrée, le même volume et que leurs parois sont verticales et parfaitement polies ; dans ces conditions l'influence des récipients vis-à-vis l'un de l'autre est pratiquement négligeable. La comparaison de nos résultats avec des mesures faites par des procédés expérimentaux provoquant une agitation et un déplacement du liquide devra donc être effectuée avec prudence. Le seul fait de prélever à des intervalles plus ou moins réguliers un peu de solution pour en faire l'analyse et suivre son évolution perturbe le vieillissement. Seuls, l'interféromètre ou le microcalorimètre permettent une étude systématique de la solution en la maintenant complètement isolée du milieu extérieur.

Aussi bien dans les expériences de vieillissement que dans celles de diffusion, la cuve de l'interféromètre est formée de deux cellules parallélépipédiques et le cœur de la cuve est en acier inoxydable 18/8 ; les parois des cellules sont parfaitement polies.

I. — ETUDE SIMPLE DU VIEILLISSEMENT D'UNE SOLUTION ALUMINO-SODIQUE

La cellule-laboratoire de la cuve de l'interféromètre est remplie complètement par une solution alumino-sodique de RMC connu, la cellule-témoin par une solution de soude de même teneur en Na_2O que la solution alumino-sodique.

Le vieillissement peut être excessivement long, il faut choisir pour rester dans des temps d'observation convenables le RMC le plus favorable. Pour des solutions alumino-sodiques 4N en soude totale, un RMC 1,40 correspond à une stabilité — au sens où la solution reste limpide, sans présenter de trouble visible à l'œil — de 48 heures en moyenne à la température ordinaire, le RMC 1,45 à une stabilité de plusieurs jours tandis que le RMC 1,75 à plusieurs semaines. L'intervalle de RMC compris entre 1,35 et 1,45 est le mieux adapté à l'étude expérimentale du vieillissement pour ce qui concerne la variable temps.

Etude qualitative

A) *Variation de la densité optique en fonction du temps.*

En dehors des raies d'équiréfringence proprement dites, la densité optique des interférogrammes obtenus présente deux parties bien distinctes :

a) une première bande lumineuse pour laquelle l'intensité de la lumière transmise est la même que celle que donnerait une solution ordinaire,

b) une deuxième bande moins lumineuse qui indique une absorption partielle de la lumière transmise.

Le passage d'une bande à l'autre se fait d'autant plus brutalement que le RMC est plus faible. Pour un RMC élevé le passage d'une bande à l'autre se fait graduellement. Sur la figure 9 est donnée une représentation schématique de l'intensité de la lumière transmise en fonction du temps par une solution alumino-sodique de RMC 1,35 ou de RMC légèrement inférieur à cette valeur (Type I) et pour une solution de RMC 1,40 ou de RMC légèrement supérieur à 1,40 (Type II). L'intensité de la lumière est donnée en valeur relative et les unités prises sont arbitraires; les unités de temps sont les mêmes pour les deux courbes.

B) *Apparition de raies d'équiréfringence.*

Les deux bandes comportent des raies d'équiréfringence presque verticales. La largeur de la première bande et le nombre de raies dans les deux bandes sont fonction du RMC : plus le RMC est élevé, plus la première bande est large et les raies y sont étalées et espacées. Quel que soit le RMC les raies sont très serrées au début de la deuxième bande, puis vont en s'écartant et s'étalant. Dans tous les cas le nombre de raies de la première bande est très faible : quelques raies seulement en général (voir par exemple la figure 10, interférogramme II).

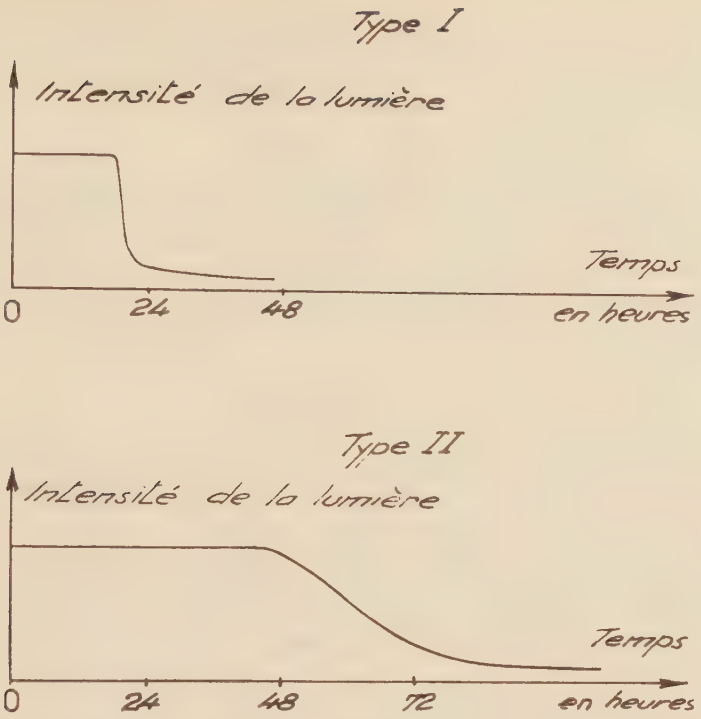


FIGURE 9

VIEILLISSEMENT. — *Représentation schématique de la lumière transmise en fonction du temps.*

La cellule-laboratoire de la cuve de diffusion est remplie d'une manière homogène par une solution alumino-sodique; la cellule-témoin par une solution de soude de même teneur en soude totale que la solution alumino-sodique.

En abscisse le temps en heures.

En ordonnée l'intensité de la lumière transmise par la solution alumino-sodique en unités arbitraires. Le faisceau qui traverse la cellule-témoin produit un fond continu sur lequel s'enregistre la variation de l'intensité lumineuse du faisceau passant par la cellule-laboratoire.

Le type I correspond à un RMC = 1,35 ou légèrement inférieur à 1,35; le type II à un RMC = 1,40 ou légèrement supérieur à 1,40.

Remarquons que l'apparition de la deuxième bande correspond au commencement de la formation d'un trouble à peine sensible dans la solution; ce trouble provoque une absorption de la lumière sans qu'il y ait nécessairement formation simultanée de précipité sous forme de dépôt.

Il se produirait donc dès le début de la préparation de la solution une variation continue en fonction du temps de l'indice de cette solution; cette variation, assez lente initialement, s'effectue à peu près simultanément et de la même façon à tous les niveaux de la cuve. Puis cette évolution s'accélère, mais s'effectue toujours sur toute la hauteur de la cellule. Elle finit par entraîner la précipitation par dépôt qui se fait alors sur tout le pourtour de la cellule.

En aucun cas les raies qui sont apparues ne sont dues à la sédimentation, d'ailleurs les raies de sédimentation ne seraient pas verticales. S'il y a sédimentation elle est excessivement faible et n'intervient pas dans l'évolution du système. Les nombreuses raies qui apparaissent dans la bande de moindre

densité optique de l'interférogramme traduisent donc une variation continue et homogène de l'indice du milieu et ceci bien avant le dépôt d'alumine.

Cela permet de comprendre les deux types précédents d'interférogrammes schématisés sur la figure 9 :

Type I : RMC 1,35 ou très légèrement inférieur.

Après quelques heures le trouble augmente quasi-instantanément et est accompagné presque immédiatement de la précipitation : il y a brusque absorption de la lumière. L'évolution très rapide du système est caractérisée dans la deuxième bande de l'interférogramme par des raies d'équiréfringence excessivement resserrées qui iront bientôt en s'espaçant, un bon nombre de ces raies défileront bien avant qu'un dépôt sensible de précipité apparaisse sur tout le pourtour de la cellule.

Type II : RMC 1,40 ou très légèrement supérieur.

Le trouble se fait lentement d'où l'existence d'une zone intermédiaire de passage de la première bande lumineuse à la deuxième bande bien moins lumineuse. C'est en somme le même phénomène que dans le type I, mais il y a ici un très grand étalement dans le temps. Si le RMC n'est pas trop élevé (c'est-à-dire s'il est possible d'obtenir la précipitation dans un temps relativement acceptable, par exemple en moins de dix jours), la diminution de l'intensité de la lumière transmise sera accompagnée d'un net resserrement des raies tandis que le précipité n'apparaîtra sur tout le pourtour de la cellule que bien après.

L'étude effectuée parallèlement au microcalorimètre donne tout d'abord, tout au moins avec la sensibilité dont on dispose, un débit thermique pratiquement nul, puis brusquement un dégagement de chaleur.

Etude quantitative : Cinétique de l'évolution des solutions

Pour un niveau donné de la cuve de diffusion, on pointe l'axe de densité optique des raies d'équiréfringence en fonction du temps, autrement dit on obtient la cinétique de l'évolution de la solution alumino-sodique.

Nous donnons les résultats pour deux solutions :

Une solution RMC 1,35, figure 10, courbe I,

Une solution RMC 1,40, figure 10, courbe II.

La solution de RMC 1,35 correspond au cas où le passage de la première bande lumineuse à la seconde se fait brutalement, c'est le type I de la figure 9; tandis que le RMC 1,40 correspond au cas où le passage se fait graduellement, type II de la figure 9.

Pour chaque RMC on a tracé avec la même unité de temps :

1) la courbe microcalorimétrique donnant le débit thermique en calorie/heure en fonction du temps,

2) la courbe donnant le numéro d'ordre des raies d'équiréfringence en fonction du temps.

Il ne fait aucun doute en comparant les courbes précédentes que le début de l'effet thermique appréciable au microcalorimètre correspond à l'instant où la pente de la courbe N° d'ordre $= f$ (temps) est minimum. D'autre part, la description sommaire qualitative de la densité optique que nous indiquons sur la légende de la figure 10 montre que le palier de cette dernière courbe correspond à l'époque où la solution commence à se troubler.

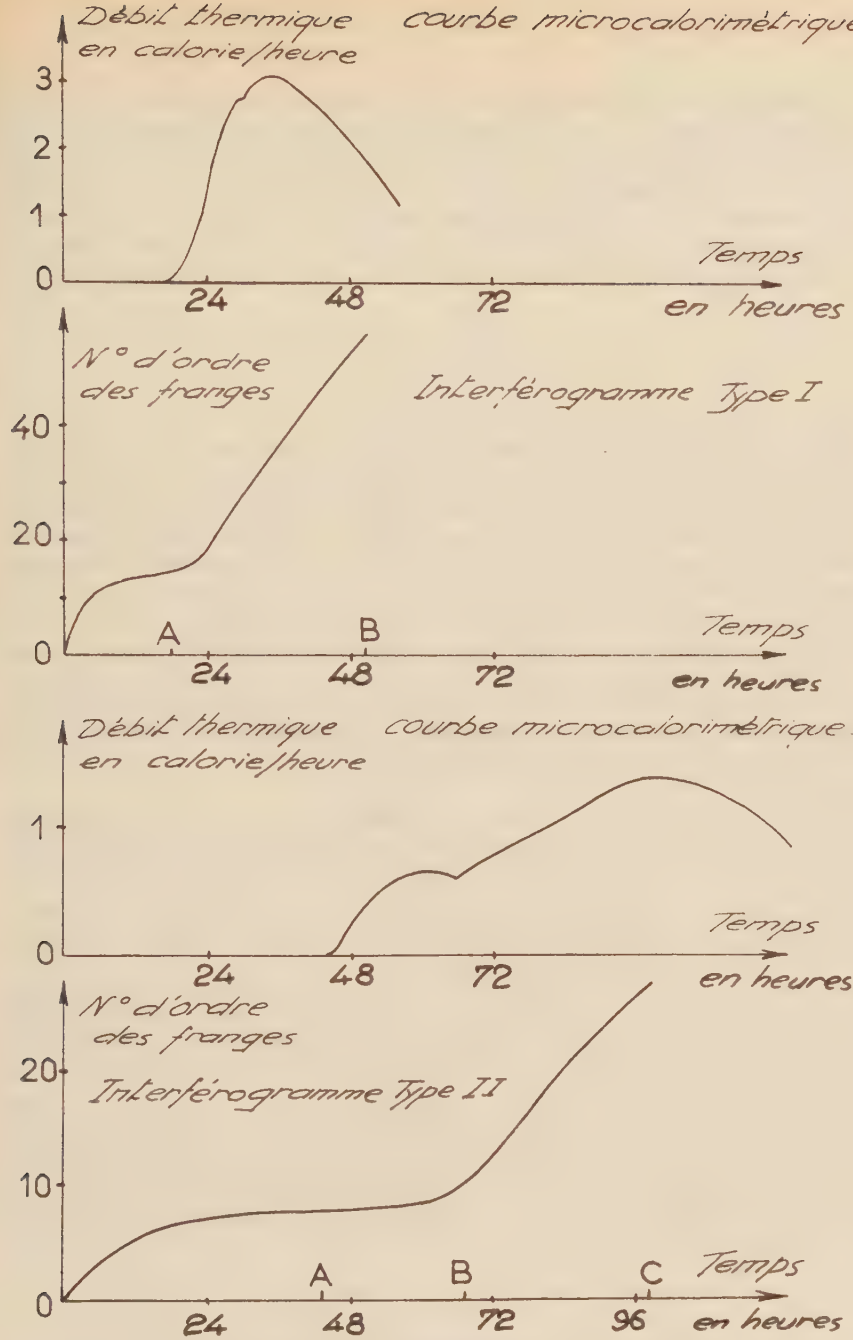


FIGURE 10

VIEILLISSEMENT. — *Thermogrammes microcalorimétriques et courbes donnant le numéro d'ordre des raies d'équiréfringence des interférogrammes de vieillissement en fonction du temps.*

Même mode opératoire que pour la figure 9.

Les courbes I correspondent à un RMC = 1,35, soude totale 4N; les courbes II à un RMC = 1,40.

Pour l'interférogramme I de 0 à A : raies espacées, nettes, bien contrastées; pas d'absorption de lumière. De A à B : raies très serrées; l'intensité de la lumière transmise est très faible.

Pour l'interférogramme II, de 0 à A : raies espacées, nettes, bien contrastées; pas d'absorption de lumière. De A à B : les raies se resserrent; l'intensité de la lumière va en diminuant. De B à C : les raies sont très serrées et l'intensité lumineuse est très faible.

Les courbes microcalorimétriques se prolongent en fonction du temps bien plus loin que les courbes donnant le numéro d'ordre des raies d'équiréfringence, car il arrive un moment où la solution alumino-sodique présente un tel trouble que la lumière est fortement absorbée, tandis que des dépôts de cristaux commencent à se former sur toute la cellule et particulièrecment sur les glaces. C'est cette cristallisation ainsi que l'évolution des eaux-mères de la solution alumino-sodique que le microcalorimètre continue d'enregistrer.

Conclusions

Cette étude du vieillissement montre que :

1) L'évolution se fait dans toute la solution simultanément. Il n'y a pas de régions préférentielles, ce qui prouve que la précipitation n'est pas due à une cause fortuite comme l'aspérité des parois, un grain de poussière, etc...

2) Dans un premier stade le système se transforme lentement, nous désignerons ce stade sous le nom de « mûrissement » ; c'est seulement lorsque ce mûrissement est terminé que l'évolution de la solution s'accélère pour entraîner bientôt la précipitation accompagnée ensuite d'un dépôt solide de précipité. Le phénomène de mûrissement qui précède la précipitation sera d'autant plus étalé que le RMC sera plus élevé ; inversement il pourra être pratiquement très court si le RMC est faible. Dans tous les cas, ce mûrissement est accompagné d'une très faible modification de l'indice de réfraction de la solution comparativement à la variation d'indice qui se produit au début de la précipitation.

3) Le début du phénomène thermique décelable au microcalorimètre correspond exactement à l'instant où l'état de mûrissement est terminé, c'est-à-dire à l'apparition de la première trace de trouble dans la solution.

4) Une faible variation de RMC de l'ordre de $\pm$ 0,05 au voisinage de RMC 1,40 suffit pour modifier profondément la vitesse d'évolution du système au voisinage de la température ambiante.

Enfin, ces résultats sont beaucoup plus généraux que ce que l'on pourrait déduire à priori de la connaissance des solutions alumino-sodiques. Bien entendu, comme nous l'avons déjà signalé, il faut s'astreindre à préparer toujours les solutions rigoureusement de la même façon. Dans ces conditions, les résultats microcalorimétriques et interférométriques concordent exactement pour une solution que l'on prépare plusieurs fois et dont on fait chaque fois deux parts, l'une pour le calorimètre, l'autre pour l'interféromètre ; nous avons pu également vérifier qu'il en est de même si chaque part a été préparée indépendamment l'une de l'autre, ce qui démontre la plus grande généralité de nos résultats.

B. — ETUDE DE LA DIFFUSION VERTICALE DES SOLUTIONS ALUMINO-SODIQUES

Les expériences précédentes ne donnent en somme que des résultats généraux sur la solution alumino-sodique étudiée, la diffusion verticale va permettre de tenter de pénétrer la structure de cette solution.

Ici, dans la cellule-laboratoire, on superpose deux solutions alumino-sodiques de même teneur en Na_2O mais de RMC différents, c'est-à-dire plus ou moins riches en aluminium. La solution de plus faible RMC est au-dessous car c'est la solution la plus dense. L'autre cellule, qui sert de cellule-témoin, est remplie de soude pure de même teneur en Na_2O total que les solutions alumino-sodiques.

Calcul du rayon moyen équivalent des particules diffusantes

La méthode de E. Calvet pour le calcul des coefficients de diffusion nous a permis, dans un précédent chapitre, d'étudier la répartition du coefficient de diffusion dans le plan (cote, temps) pour le saccharose et de montrer que dans les conditions expérimentales où nous opérions le coefficient de diffusion variait très peu. La connaissance de ce coefficient de diffusion va donc pouvoir nous renseigner sur la structure des solutions alumino-sodiques car le rayon moyen équivalent des particules diffusantes peut être calculé par la formule de Stokes-Einstein :

$$r = \frac{RT}{D\eta\, 6\pi N}$$

où r désigne le rayon de la particule diffusante, R la constante $8{,}31 \cdot 10^7$ ergs, T la température absolue, N le nombre d'Avogadro, D le coefficient de diffusion, η la viscosité (en poises si r est exprimé en cm et D en $cm^2 \cdot sec^{-1}$). En réalité, cette loi n'est théoriquement valable que pour le mouvement d'une sphère dans un fluide absolument immobile constituant un milieu continu. Elle implique donc l'hypothèse consistant à assimiler les particules diffusantes à des sphères (autrement dit le comportement de la particule est équivalent à celui d'une sphère de rayon r d'où la notion de rayon « équivalent »). Or, ce qui intéresse avant tout le physicochimiste c'est de connaître approximativement la grosseur de la particule à défaut de son architecture exacte ; l'hypothèse précédente sera alors d'un grand secours pour déterminer la grosseur et par suite la nature de la particule étudiée. Peu de travaux ont été effectués en ce sens, le seul mémoire récent et digne d'un très grand intérêt est celui de C. Rossi, E. Bianchi et A. Rossi [33] qui montre que quelle que soit la grosseur des particules, qu'il s'agisse de particules de quelques angstroems ou de polymères de plusieurs dizaines d'angstroems, il est possible d'obtenir expérimentalement, grâce à la loi de Stokes-Einstein, un rayon moléculaire moyen en accord presque parfait avec le rayon de giration de la molécule calculé par voie géométrique ou statistique. Ces auteurs ont travaillé sur des composés organiques solubles dans l'eau, mais il ne fait pas de doute qu'en chimie minérale de précieuses indications pourront être également obtenues sur la structure des solutions.

Comme nous l'avons indiqué E. Calvet, H. Thibon et leurs collaborateurs avaient essayé déjà en 1950 d'atteindre la grosseur de la molécule, mais les essais étaient uniquement destinés à l'époque à préciser si les solutions alumino-sodiques avaient une texture colloïdale ou non. Les résultats donnaient, suivant la température et la nature de la préparation des solutions, des rayons apparents compris entre 1,1 et 4 Å, ce qui avait conduit à rejeter l'hypothèse de l'existence de particules dissoutes colloïdales. Il est à noter que l'étude n'avait pas été faite par dissolution d'aluminium pur dans la soude.

Le calcul du coefficient de diffusion au sens de Fick, à partir d'un

interférogramme obtenu avec une cuve de diffusion à cellules suffisamment longues suivant la direction de diffusion, ici la verticale, a fait apparaître que la variation du coefficient de diffusion avec le temps était pratiquement négligeable et avec la cote très faible pour des systèmes diffusants dont les particules sont supposées invariantes dans le temps; par conséquent on peut logiquement admettre qu'une modification du coefficient de diffusion correspond à une modification du rayon de la particule diffusante et par là même de sa structure. D'autre part le « vieillissement » des solutions alumino-sodiques montre sur les interférogrammes de vieillissement une première bande lumineuse pour laquelle la variation d'indice est relativement petite, juste de quelques franges, la perturbation apportée par ce vieillissement à l'indice de réfraction par rapport à la variation d'indice due à la diffusion sera très faible; d'ailleurs les deux solutions superposées vieillissent simultanément et leur différence de vieillissement pourrait seule intervenir, or cette différence est insignifiante; pour des solutions de RMC légèrement supérieur à 1,45 elle est de l'ordre de deux franges au maximum et ceci pour un vieillissement de plusieurs jours. Enfin on ne doit pas oublier que la méthode de E. Calvet est une méthode différentielle et que le résultat du calcul de D n'est pas influencé par une variation infiniment petite de l'étalonnage de l'interfrange en concentration.

Les mesures de viscosité ont été effectuées au viscosimètre à bille type Höppler, en prenant bien soin de ne pas agiter les solutions. Les viscosités des solutions ne varient pratiquement pas pendant les premières heures qui précèdent l'apparition d'un trouble de la solution. On en trouvera l'étude détaillée en fonction du temps dans [34].

Etude des interférogrammes de diffusion

A) *Description.*

Deux types d'interférogrammes ont été obtenus :

Type I : Pour des solutions de RMC élevé diffusant l'une dans l'autre, les interférogrammes sont de forme classique, sans aucune anomalie (voir clichés photographiques V).

Type II : Pour des solutions de RMC faible (par exemple solution de RMC 1,40 diffusant dans solution de RMC 1,60) les interférogrammes ont des formes caractéristiques parfaitement reproductibles (voir figure 11 et les clichés photographiques VI).

Tout d'abord la première partie OA est un interférogramme normal de diffusion.

Dans la deuxième partie AB, les raies d'équiréfringence du bas se courbent et tendent à devenir verticales.

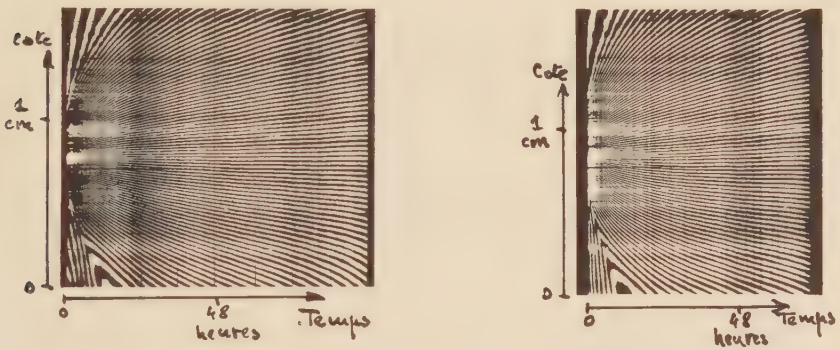
A partir de B, les raies d'équiréfringence supérieures avant de se courber et de devenir verticales, passent par un maximum.

Il est à remarquer que ces interférogrammes caractéristiques du type II ont pu être obtenus sans qu'il y ait un commencement d'absorption de la lumière et encore moins un dépôt de précipité, tout au moins dans les heures qui suivent immédiatement la verticale de B. Mais ici il ne faut pas oublier que nous avons la superposition de deux phénomènes simultanés : vieillissement des deux solutions alumino-sodiques qui ont été superposées initia-

Clichés photographiques V

Interférogrammes de diffusion de solutions alumino-sodiques.

Ces deux interférogrammes de diffusion sont de forme classique. Dans la cellule-laboratoire on a superposé deux solutions alumino-sodiques de RMC nettement supérieurs au RMC critique (voisin de 1,45). Premier cliché RMC 2,30 sur RMC 1,75, température 18°65 C. Deuxième cliché RMC 7,10 sur RMC 3,50, température 19°30 C.

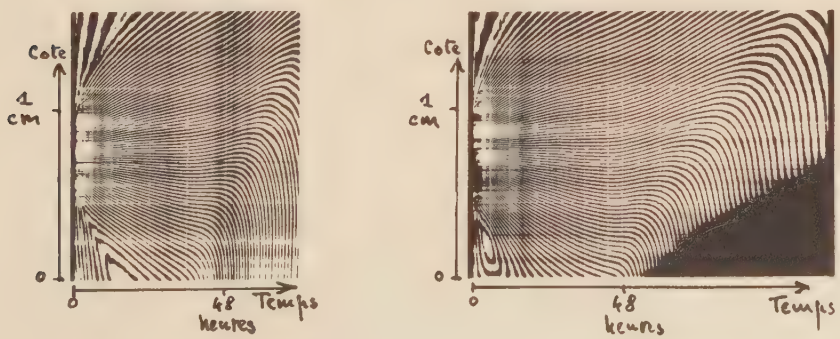


Clichés photographiques VI

Interférogrammes de diffusion de solutions alumino-sodiques.

Ces interférogrammes sont du type II à forme caractéristique.

Dans la cellule-laboratoire on travaille avec une solution inférieure de RMC voisin de 1,45. Premier cliché RMC 1,70 sur RMC 1,45, température 17°50 C. Deuxième cliché RMC 1,75 sur RMC 1,45 mais température 19°75 C; remarquer à la partie inférieure droite, la forte absorption de lumière due à un début de précipitation.



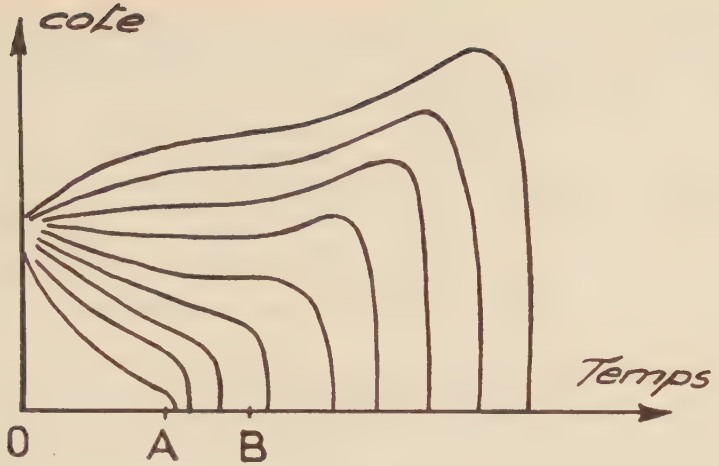


FIGURE 11

Interférogramme de diffusion.

C'est un interférogramme caractéristique du type II représentant les courbes de niveau $c = C^{te}$ de la fonction $f(c, x, t) = 0$ projetées sur le plan (t, x). Le temps t est en abscisse, la cote x en ordonnée.

lement dans la cellule-laboratoire et diffusion de ces deux solutions l'une dans l'autre. Comme nous l'avons précédemment signalé l'influence du vieillissement est sans importance sur l'interférogramme de diffusion dans les premières heures ou les premiers jours (selon le RMC) pendant lesquels s'effectue le mûrissement c'est-à-dire tant que l'évolution de la solution alumino-sodique correspond à la première bande de l'interférogramme de vieillissement ; mais il n'en est plus de même lorsqu'on se rapproche du temps au bout duquel la précipitation commence. Il en résulte donc que dans le cas de la diffusion, on doit retrouver au bout d'un certain temps, un cliché se rapprochant de ceux fournis par l'étude simple du vieillissement : dans ces conditions apparaît une zone où les raies tendent à devenir verticales et la solution varierait sur une certaine hauteur d'une manière continue avec le temps et ceci sur une hauteur de plus en plus grande (la variation se faisant pour un temps déterminé simultanément sur toute la hauteur de la cuve correspondant à la portion de raie verticale). Bien entendu, lorsque la floculation aura lieu on retrouvera la zone à forte diminution de l'intensité de la lumière transmise tout comme dans l'étude simple du vieillissement.

B) *Cinétique en fonction du temps pour différentes cotes dans la cellule de diffusion.*

Les graphiques A et B de la figure 12 illustrent les deux types d'interférogrammes précédents. Ils correspondent respectivement aux deux expériences de diffusion suivantes : diffusion d'une solution de RMC 2,30 superposée à une solution de RMC 1,75 soit type I des interférogrammes de diffusion ; diffusion de RMC 1,75 superposé à RMC 1,45 soit type II des interférogrammes. On a effectué pour différents niveaux de la cuve de diffusion des coupes horizontales en pointant les raies d'équiréfringence en fonction du temps. Connaissant les RMC initiaux des solutions diffusantes et en chaque

point du champ de diffusion le numéro d'ordre d'interférence, la concentration en chacun de ces points peut être calculée. Pour simplifier les notations nous désignons les concentrations en longueur d'onde en donnant par convention la valeur zéro à la solution de RMC le plus élevé c'est-à-dire la moins riche en aluminium. Sur les graphiques sont portés en abscisses les temps, en ordonnées les concentrations (voir les données numériques sur les légendes accompagnant la figure 12). On a donc finalement les fonctions $c = f(t)$ pour des valeurs successives de x données et ces fonctions ne sont autres que les solutions expérimentales de l'équation différentielle $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$, solutions qui satisfont à des conditions initiales et à des conditions aux limites bien déterminées.

Pour l'interférogramme A, RMC 2,30 / RMC 1,75, la diffusion est pratiquement normale et les solutions expérimentales $c = f(t)$ de l'équation de diffusion ont bien la forme générale des solutions théoriques. Elles tendent vers la même limite, la concentration moyenne des deux solutions, courbe particulière $c = f(t)$ à asymptote horizontale.

Le graphique correspondant à l'interférogramme B, RMC 1,75 / RMC 1,45 est beaucoup plus intéressant. L'interférogramme est du type II à forme tout à fait caractéristique et il conduit ainsi à des fonctions $c = f(t)$ très particulières. Ici le vieillissement de la solution RMC 1,45 est bien plus rapide que celui de la solution RMC 1,75, alors que la première précipite

---

FIGURE 12

DIFFUSION. — *Etude en fonction du temps de la concentration, pour différents niveaux de la cuve.*

Dans la cellule-laboratoire se produit un processus de diffusion verticale dû à la superposition de deux solutions alumino-sodiques de même teneur en soude totale (4N) mais de RMC différents — la solution de RMC inférieur plus dense est au-dessous —; la cellule-témoin est emplie d'une solution homogène de soude de même concentration que pour les solutions alumino-sodiques (c'est-à-dire 4N).

Sur chaque interférogramme les courbes représentent, pour différents niveaux dans la cuve de diffusion, la variation de concentration en fonction du temps, autrement dit les fonctions $c = f(t)$ solutions expérimentales de l'équation différentielle de diffusion pour différentes valeurs de x.

La concentration est portée en ordonnée; par convention, l'unité de concentration est la longueur d'onde de la radiation monochromatique employée (ici raie 5455 Å du mercure, épaisseur de la cuve 2,059 cm) et, de plus, on donne la valeur zéro à la solution alumino-sodique de plus grand RMC pour le processus diffusif envisagé; ceci revient à dire que la concentration initiale de la solution de RMC le plus faible sera égale à l'ordre d'interférence qui existe initialement entre les deux solutions que l'on fait diffuser.

L'interférogramme A résulte de la superposition d'une solution de RMC 2,30 à une solution de RMC 1,75. Température: 18°65 C.

Pour l'interférogramme B on a superposé RMC 1,75/RMC 1,45. Température: 19°75 C.

Si A est un interférogramme normal de diffusion, il n'en est pas de même de B; pour ce dernier, il est visible qu'à partir du temps voisin de 36 heures les fonctions $c = f(t)$ ne correspondent plus à l'équation générale de la diffusion.

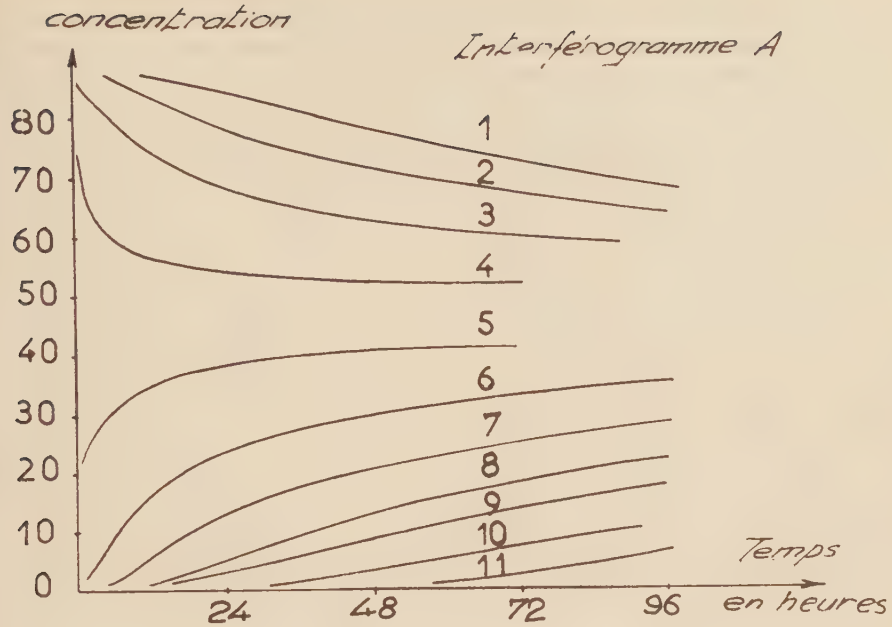
On donne la cote zéro à la surface initiale de séparation des deux solutions alumino-sodiques qui doivent diffuser; les cotes de la solution supérieure seront positives, celles de la solution inférieure seront négatives. Les cotes pour lesquelles les fonctions $c = f(t)$ ont été représentées sont en millimètres :

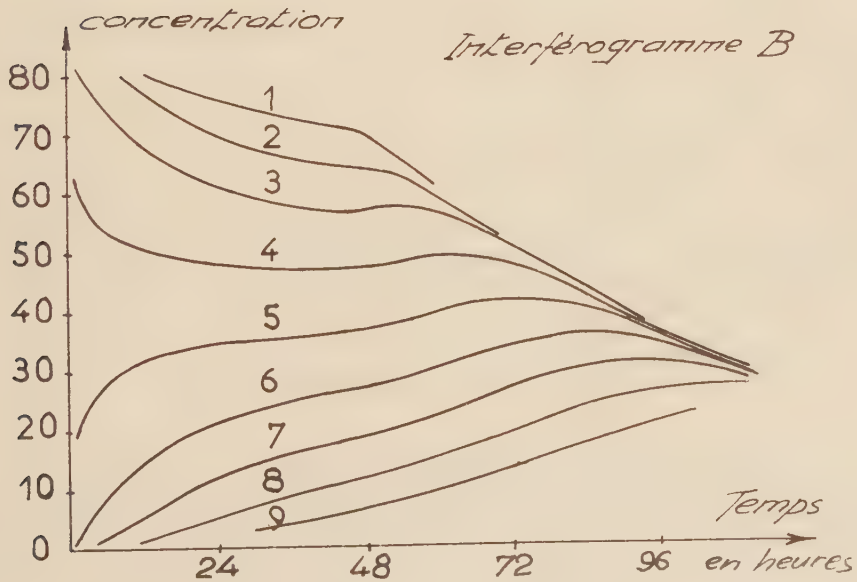
Interférogramme A :

1 : — 8,08; 2 : — 5,80; 3 : — 3,55; 4 : — 1,25; 5 : + 1,01; 6 : + 3,34;
7 : + 5,52; 8 : + 7,81; 9 : + 10,17; 10 : + 12,37; 11 : + 14,66.

Interférogramme B :

1 : — 7,80; 2 : — 5,55; 3 : — 3,32; 4 : — 0,99; 5 : + 1,29; 6 : + 3,53;
7 : + 5,82; 8 : + 8,05; 9 : + 10,34.


concentration
Interférogramme A
80
70
60
50
40
30
20
10
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
Temps
24
48
72
96
en heures


concentration
Interférogramme B
80
70
60
50
40
30
20
10
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
Temps
24
48
72
96
en heures

au bout de quelques jours, la seconde est stable pendant plusieurs semaines. Dans la cellule de diffusion tous les RMC compris entre les deux valeurs extrêmes 1,45 et 1,75 sont représentés; pour les cotes situées en bas de la cellule c'est-à-dire vers 1,45 la diffusion augmentera le RMC donc augmentera également le temps de mûrissement, ce sera l'inverse pour les cotes situées en haut de la cellule; en d'autres termes, le processus de diffusion étalera le processus de mûrissement en allongeant continuellement dans le temps le passage du stade de mûrissement au stade de la précipitation pour les RMC augmentant à partir de 1,45. Il y a donc en quelque sorte un déplacement constant de l'état qu'aurait eu le système s'il n'y avait pas eu diffusion, ce déplacement provoqué par la dilution due à la diffusion retarde l'apparition de la précipitation. Le vieillissement peut alors l'emporter sur la diffusion proprement dite ce qui explique la remontée après passage par un minimum des courbes $c = f(t)$ correspondant aux coupes horizontales 3 et 4 par exemple. Tandis que dans la première partie de l'interférogramme — jusqu'au temps 36 heures environ — le phénomène de diffusion est pratiquement pur et le vieillissement y est négligeable comme l'a montré notre étude simple du vieillissement, ce dernier processus devient prédominant dans la deuxième partie de l'interférogramme et les courbes $c = f(t)$ ne peuvent plus être considérées comme des solutions de l'équation de diffusion. Ces courbes tendent toutes vers une courbe limite enveloppe qui n'est plus comme dans le cas précédent (interférogramme A, type I) la courbe concentration moyenne des deux solutions mais qui est du même type que les courbes, donnant le numéro d'ordre des raies d'équiréfringence en fonction du temps, obtenues dans l'étude simple du vieillissement sans qu'il y ait diffusion; alors que ces dernières n'étaient valables que pour un RMC donné la courbe limite enveloppe correspond ici à tout l'intervalle de RMC compris entre les deux RMC des solutions diffusantes. Cette courbe limite représente de plus le début de la précipitation au sein de la cellule de diffusion pour les différentes cotes de cette cellule et c'est au delà de cette courbe que l'intensité de la lumière transmise commencera à diminuer.

Sur les graphiques du vieillissement (fig. 10) les numéros d'ordre d'interférence ont été pris suivant les nombres croissants tandis que sur le graphique de l'interférogramme B (fig. 12) les concentrations en franges ou ce qui revient au même les numéros d'ordre sont représentés suivant les nombres décroissants tout au moins pour les courbes $c = f(t)$ situées au-dessous de la séparation initiale des deux solutions diffusantes.

Etude du rayon des particules

La mesure des coefficients de diffusion permet une détermination de la grosseur approximative des particules et la connaissance de l'évolution des dimensions des particules dans le temps si tout le champ de diffusion est exploré.

Il est bien entendu que seules les parties des interférogrammes correspondant à des phénomènes de diffusion pure seront valables. Ainsi pour la diffusion des solutions RMC 1,45 et RMC 1,75 l'une dans l'autre le cliché ne sera utilisé pour le calcul des coefficients de diffusion que pour un temps antérieur à 48 heures environ, c'est-à-dire tant que le cliché reste un véritable interférogramme de diffusion.

D'autre part il est nécessaire de connaître la viscosité du milieu. Les courbes en trait plein de la figure 13 donnent les viscosités des solutions alumino-sodiques en centipoises (ordonnées de gauche) en fonction du RMC (abscisses) pour les températures respectives 18°65 et 19°75 correspondant aux températures pour lesquelles les interférogrammes de diffusion ont été obtenus. Les courbes en tirets permettent, connaissant l'ordre d'interférence en un point du champ de diffusion, d'en déterminer en ce point le RMC et par suite la viscosité. Les ordonnées de droite correspondent aux concentrations évaluées en longueur d'onde.

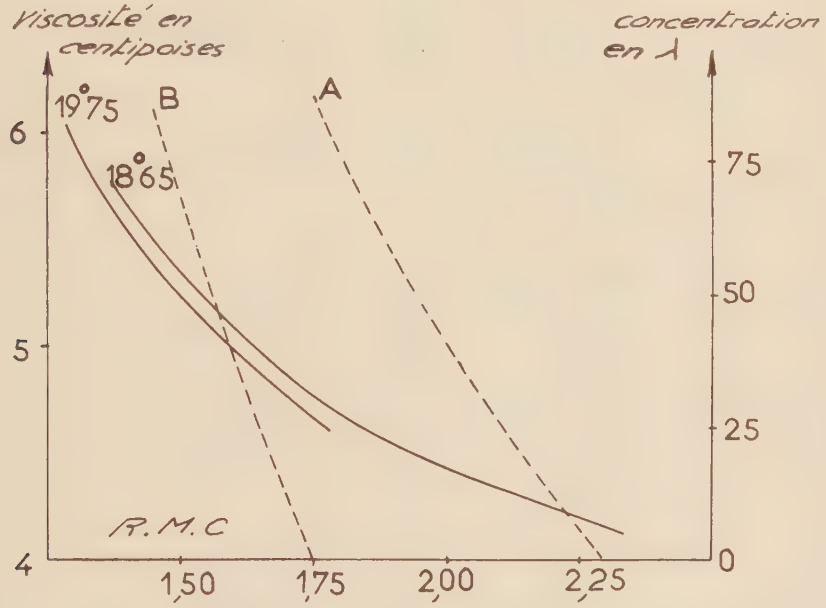


FIGURE 13

Viscosité des solutions alumino-sodiques.

Pour les solutions alumino-sodiques de RMC compris entre 1,30 et 2,35 (soude totale 4N), les courbes en trait plein représentent les viscosités en centipoises (ordonnées de gauche) en fonction des RMC (abscisses) pour les températures de 18°65 C et de 19°75 C.

Les courbes A et B en tirets donnent les concentrations en longueur d'onde (ordonnées de droite) pour des RMC compris entre 2,30 et 1,75 d'une part, et 1,75 et 1,45 d'autre part. Pour chaque intervalle de RMC envisagé, la concentration en longueur d'onde du plus grand RMC est prise par convention égale à zéro, si bien que les courbes A et B permettent d'obtenir les viscosités en chaque point des interférogrammes de la figure 12.

Sur la figure 14 nous donnons la variation du rayon de la particule en fonction du temps, pour différents niveaux dans la cellule de diffusion (en particulier pour des niveaux pris de part et d'autre de la surface de séparation initiale au temps zéro) et pour les deux types d'expériences précédentes.

Nous pouvons dégager les résultats essentiels suivants :

1) Initialement au voisinage du temps zéro et dans les toutes premières heures de la diffusion le rayon de la particule est plus grand pour les RMC élevés que pour les RMC faibles :

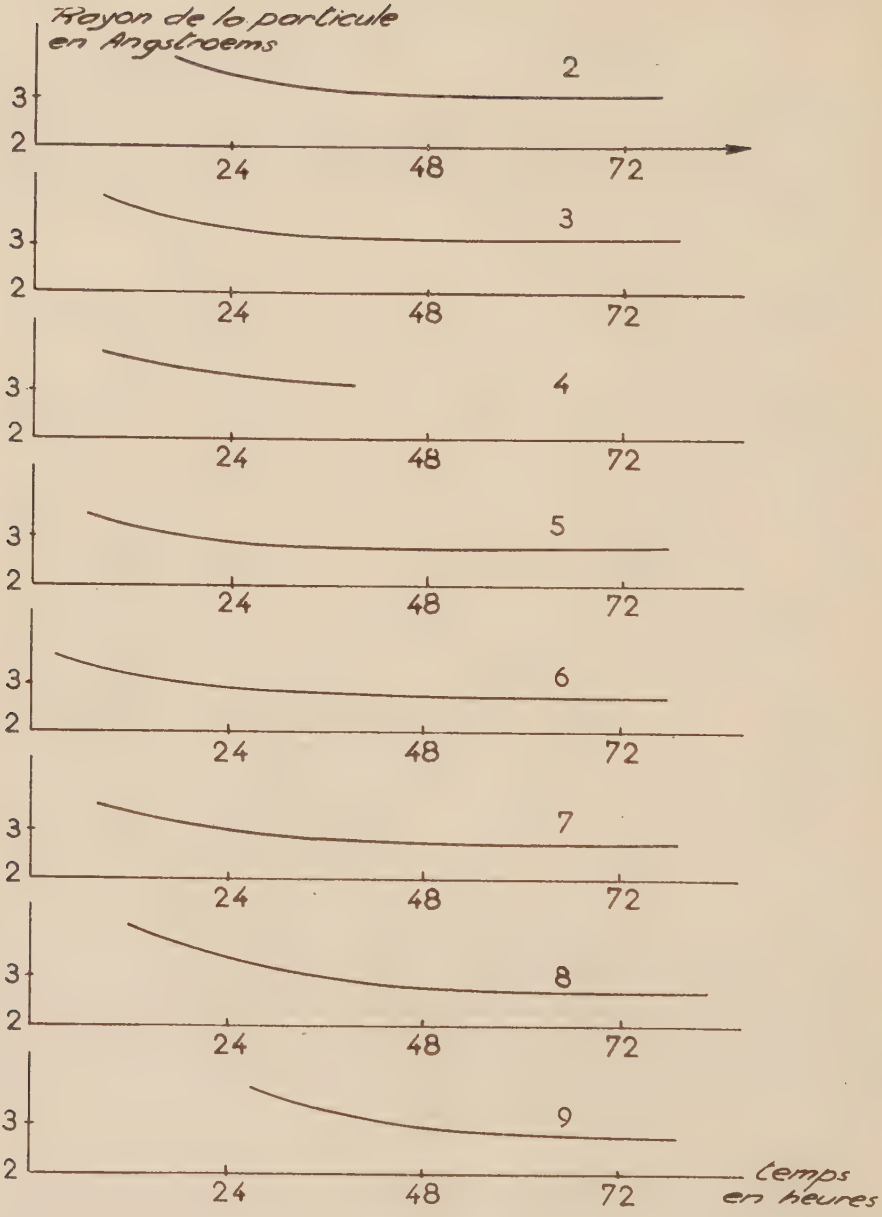

Rayon de la particule
en Angstroems
2
3
2
24
48
72
3
4
5
6
7
8
9
temps
en heures

FIGURE 14*a*

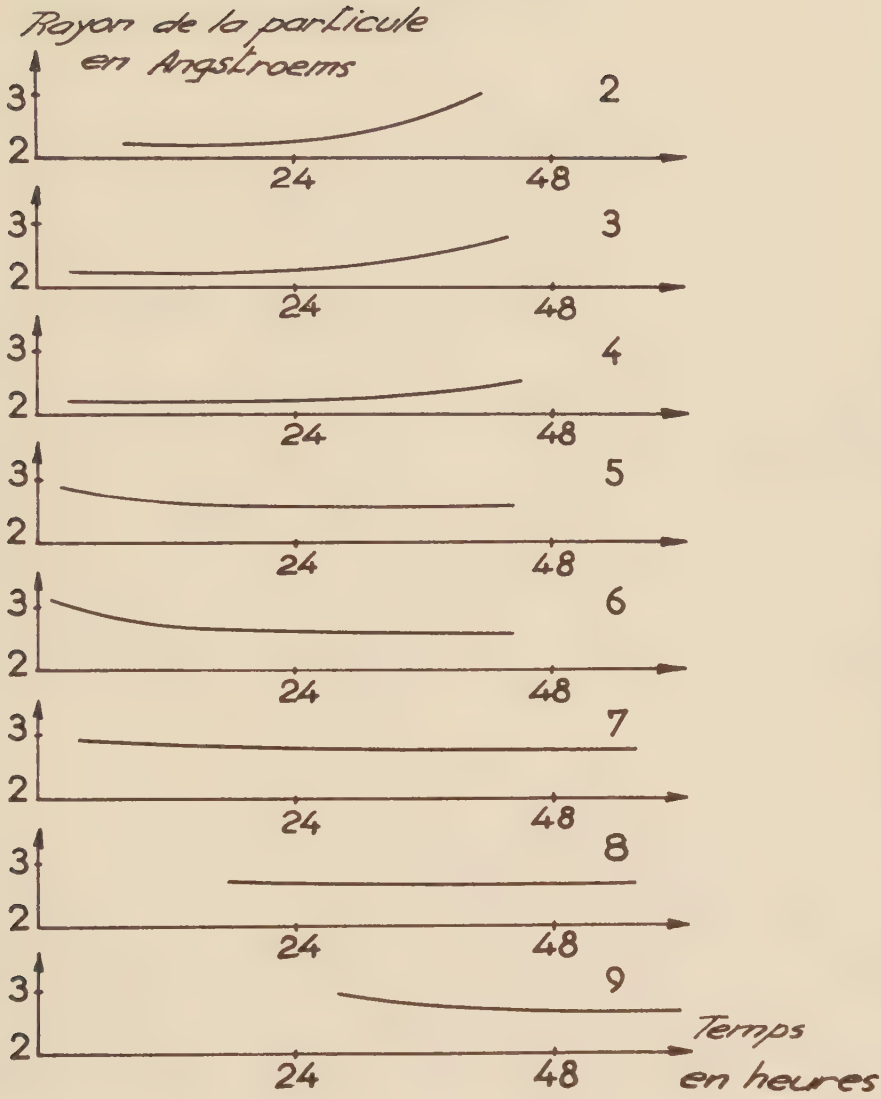


FIGURE 14*b*

DIFFUSION. — *Rayon de la particule diffusante en fonction du temps.*
Courbes donnant le rayon de la particule en angstroems en fonction du temps pour différents niveaux de la cellule de diffusion. La figure 14*a* correspond à l'interférogramme A de la figure 12 et la figure 14*b* à l'interférogramme B.
Les cotes des différents niveaux sont les mêmes que sur la figure 12.

— entre 3,7 et 4,1 Å lors de la diffusion de RMC 2,30 / RMC 1,75 et entre 2,8 et 3,1 Å pour le système RMC 1,75 / RMC 1,45 — sauf pour les RMC très voisins de 1,45.

2) Pour des solutions alumino-sodiques de RMC élevé dont la floculation ne peut être atteinte qu'au bout d'un temps très grand (plusieurs semaines), le rayon de la particule initialement plus grand entre 3,7 et 4,1 Å tend vers une valeur moyenne de l'ordre de 2,7 à 2,8 Å.

3) Pour des solutions alumino-sodiques dont la précipitation a lieu au bout d'un temps pas trop long (par exemple une dizaine de jours), on constate que suivant la cote envisagée la variation du rayon de la particule en fonction du temps ne suit pas exactement la même loi :

a) pour la couche supérieure, le rayon de la particule décroît régulièrement et tend vers une valeur moyenne. Ainsi lors de la diffusion de RMC 1,75 superposé à RMC 1,45, le rayon de la particule part d'une valeur voisine de 3 Å et tend vers la valeur moyenne de 2,6 Å. On retrouve là la même valeur moyenne finale obtenue lors de la diffusion de RMC 2,30 / RMC 1,75.

b) pour la couche inférieure, le rayon de la particule a initialement une valeur minimum de l'ordre de 2,2 Å avant de tendre vers la valeur moyenne de 2,6 à 2,8 Å : voir les coupes 2 et 3 par exemple figure 14*b*.

Dans les cas, où l'on travaille avec des RMC voisins de 1,45, il serait intéressant de continuer, en fonction du temps, à calculer le rayon de la particule mais alors les interférogrammes sont du type II et il faut bien remarquer que lorsque la valeur limite du rayon de la particule est atteinte, l'interférogramme cesse d'être un interférogramme parfait de diffusion; on se trouve alors au voisinage de la verticale de A de la figure 11 et il n'est plus possible de parler simplement de diffusion.

Conclusions

Il résulte de cette étude de la grosseur de la particule à partir de la mesure des coefficients de diffusion que :

1) La particule est plus grosse initialement pour les RMC élevés que pour les RMC faibles.

2) Pour des solutions de RMC élevé (au moins supérieur à 1,50) la particule tend en fonction du temps vers un rayon moyen inférieur à son rayon initial.

3) Pour des solutions de RMC faible, au voisinage de 1,45, autrement dit des solutions plus concentrées en aluminium, le rayon de la particule atteint, au cours du temps, une valeur moyenne supérieure à sa valeur minimum initiale.

4) Le rayon moyen équivalent vers lequel tend la particule en solution vraie serait de l'ordre de 2,7 Å.

5) C'est seulement lorsque la particule a atteint cette valeur critique voisine de 2,7 Å que la précipitation peut se produire.

Enfin il faut bien préciser que toutes les mesures des grosseurs de particules ont été faites sur des solutions absolument claires et on a bien affaire à de véritables solutions. En particulier le rayon critique de 2,7 Å est atteint avant l'apparition du début d'absorption de la lumière transmise.

C. — CONCLUSION GENERALE

De l'ensemble des deux séries d'expériences : étude du vieillissement et détermination de la grosseur des particules deux résultats fondamentaux peuvent être immédiatement déduits :

a) la décomposition spontanée des solutions alumino-sodiques ne se fait pas brusquement comme la rupture de l'équilibre d'une solution sursaturée mais résulte d'un mûrissement préalable qui est la phase préliminaire d'évolution de la solution avant la précipitation ;

b) les solutions alumino-sodiques pour la concentration en soude totale à laquelle nous avons travaillé, ne sont pas des solutions colloïdales, comme il ressort de la valeur du rayon moyen équivalent de la particule.

Sur ce dernier point seul R. Fricke serait en désaccord car il admettait dans les solutions alumino-sodiques la présence d'alumine dissoute colloïdale en équilibre avec de l'alumine « cristallisée », ce terme étant toutefois employé avec quelque restriction ; en réalité l'étude de R. Fricke, quoique très sérieuse, est à l'heure actuelle trop ancienne.

D'ailleurs les récents travaux n'ont pas mis en évidence de façon certaine la présence de colloïde. Seul P. Souchay par cryoscopie en milieu salin (alcalinisation d'une solution de nitrate d'aluminium) conclut à un accroissement progressif avec la teneur en alcali de la grosseur des particules ; cet auteur admet cependant que pour un degré de basicité inférieur à un, l'ion serait deux fois condensé.

D'autre part, la formation d'un isocomplexe suivant la valeur du rapport moléculaire caustique a été mise en évidence par divers auteurs sans toutefois faire apparaître un stade colloïdal. Malheureusement ces divers auteurs ont opéré sur des solutions alumino-sodiques nettement différentes des nôtres aussi bien au point de vue de la concentration que du mode de préparation, car le manque de moyens d'accès pour des mesures expérimentales sur des solutions concentrées en soude ne leur a permis bien souvent de travailler que sur des solutions relativement diluées. K. F. Jahr et ses collaborateurs (toujours pour des solutions basiques de nitrate d'aluminium) concluent à l'existence de solutions d'isocomplexes qui, suivant le degré de basicité, peuvent correspondre à quatre fois l'ion monomère élémentaire. De même H. Bode, par mesure des nombres de transport, est conduit à admettre l'existence d'un ion monomère qui peut donner un isocomplexe suivant le rapport moléculaire.

Seul H. J. Cantow [35] a effectué des mesures correspondant à peu près à nos types de solution. Il a pu vérifier pour des solutions alumino-sodiques de RMC voisin de 2 et de teneur en soude totale 6,46 N, que les mesures de dispersion de la lumière pour les différentes raies du spectre du mercure indiquaient qu'il n'y avait pas de raison d'admettre l'existence de grosses particules agrégées.

Ces travaux font apparaître de plus, la possibilité d'évolution de la grosseur de la particule avec le degré de basicité, mais aucun auteur n'a réellement mesuré cette grosseur. Nos mesures de diffusion ont montré des différences dans la grosseur initiale de la particule suivant le RMC et ont mis en évidence l'existence d'un rayon apparent critique de 2,7 Å. Or la précipitation des solutions que nous avons étudiées, conduit à de l'alumine

cristallisée du type trihydrate α (hydrargillite) ou trihydrate β (bayerite). En réalité peu nous importe le type obtenu, car le β-trihydrate se déduit de l'α uniquement par légère modification de la structure cristalline due à une translation des feuillets les uns par rapport aux autres. Quel que soit donc l'un ou l'autre des types obtenus, ces cristaux présentent un grand intérêt, car ils vont permettre d'avoir quelques renseignements sur les dimensions entre les atomes constituant le cristal et par conséquent d'avoir quelques connaissances sur la dimension du motif élémentaire. Ce seront là les seules données expérimentales rigoureuses que nous possédions déjà.

H. D. Megaw a mesuré les dimensions de la maille d'hydrargillite, A. Unmack celle de bayerite. La formule générale de ces corps est Al_2O_3, $3H_2O$; la maille de la première a pour dimensions $a = 8{,}62$ $b = 5{,}06$ $c = 9{,}70$ en Å, l'angle étant 85°26′ ; la seconde $a = 4{,}72$ $b = 8{,}68$ $c = 5{,}06$ en Å, l'angle 90°11′. Mais la première renferme quatre molécules Al_2O_3, $3H_2O$, tandis que la seconde n'en renferme que deux. En assimilant le groupe $Al(OH)_3$ à une petite sphère son rayon calculé à partir de l'hydrargillite est 2,33 Å, de la bayerite 2,31 Å ; on peut donc dire que le motif élémentaire a pour rayon une valeur moyenne de 2,32 Å. De même si au lieu de considérer le monomère, on prend pour motif élémentaire le dimère $Al_2(OH)_6$ on obtient pour valeur du rayon équivalent moyen, en assimilant le dimère à une sphère, la valeur de 2,92 Å. Or la valeur limite vers laquelle tend le rayon moyen équivalent de la particule lorsqu'on fait le calcul à partir des interférogrammes de diffusion est de 2,7 Å. Par conséquent en solution la particule est un monomère ou tout au plus un dimère, peut être un mélange des deux mais sûrement pas un isopolyion, encore moins un colloïde et ceci bien avant, ainsi qu'au début de la décomposition de la solution alumino-sodique.

Les valeurs obtenues à partir des données de diagrammes de rayons X correspondent à une structure bien ordonnée et à un encombrement pratiquement minimum, d'autant plus que le motif élémentaire est envisagé absolument seul sans cortège d'ions plus ou moins solvatés. Il n'en est pas de même en solution et dans ce cas il serait normal que la valeur obtenue expérimentalement pour le rayon équivalent critique soit supérieure à celle calculée théoriquement sur le cristal solide. Cette considération nous conduirait à admettre l'existence en solution du monomère plutôt que du dimère. En réalité il est possible que l'on ait un mélange des deux, nos déterminations fournissant seulement une valeur statistique moyenne du rayon de la particule. De toute façon on peut conclure que le mûrissement conduit à la présence dans la solution du motif élémentaire $Al(OH)_3$ ou $Al_2(OH)_6$ de la maille cristalline.

Enfin si l'interprétation de la variation du rayon de la particule avec le temps s'avère délicate, il est possible pour des solutions correspondant à des RMC voisins de 1,45 d'en suggérer une explication. En effet, pour de tels RMC les particules ont des rayons initiaux inférieurs à la valeur critique de 2,7 Å, ces rayons initiaux étant de l'ordre de 2,1 Å. Dans l'alumine γ, qui est une alumine déshydratée de formule générale Al_2O_3, la structure correspond à un réseau spatial infini d'atomes d'oxygène avec arrangement cubique ou hexagonal ; dans ce système la distance des éléments aluminium-oxygène est de l'ordre de 1,97 Å. On pourrait donc supposer que pour des solutions de RMC faible, c'est-à-dire riches en aluminium, la particule soit initialement peu hydratée, puis qu'avec le temps l'hydratation conduise à la formation de l'élément $Al(OH)_3$ ou $Al_2(OH)_6$. Il faut remarquer que pour ces RMC voisins de 1,45, le rayon initial de la particule ne varie pratiquement

pas pendant les premières heures suivant la préparation de la solution (courbes 2, 3, 4 de la figure 14*b*), ceci correspondrait bien au fait que le microcalorimètre n'enregistre pas d'effet thermique pendant cette période.

Dès lors nous pouvons envisager pour la décomposition spontanée des solutions alumino-sodiques de concentration 4 N en soude totale, obtenues par dissolution d'aluminium pur dans une lessive de soude le mécanisme suivant :

La préparation fournit une solution vraie sans matière colloïdale. Avec le temps cette solution subit un « mûrissement » qui fait apparaître en son sein le motif élémentaire du cristal c'est-à-dire le monomère $Al(OH)_3$ ou le dimère $Al_2(OH)_6$. C'est lorsque ces motifs élémentaires sont constitués que la précipitation a lieu, plusieurs motifs élémentaires pouvant alors se rassembler; il s'ensuivra ensuite la floculation. En d'autres termes la solution vraie initiale prend au cours du temps une constitution telle que, jusqu'à ce que le système cesse d'être homogène, les particules comprenant les atomes d'aluminium ont une structure voisine de celle du motif élémentaire constitutif de la maille cristalline.

QUATRIEME PARTIE

CONCLUSION

L'étude interférométrique de la diffusion verticale de translation dans les liquides par la méthode de E. Calvet permet l'enregistrement continu de la fonction $f(c, x, t) = 0$ en courbes de niveau $c = C^{te}$ projetées sur le plan des (x, t), c désignant la concentration en un point situé à la cote x dans la cellule de diffusion et au temps t.

Les courbes de niveau ne sont donc rien d'autre que des courbes d'équiconcentration, et l'interférogramme renseignera sur la concentration en chaque point et à chaque instant tout en permettant de conserver le système en évolution absolument isolé du milieu extérieur.

1° L'emploi d'un appareil interférentiel de Jamin nous a permis d'explorer le champ de diffusion sur une hauteur relativement grande de la cellule de diffusion et l'utilisation en interféromètre statique a montré que les raies d'équiréfringence étaient strictement horizontales au voisinage des parois en acier inoxydable de la cellule.

2° Nous avons vérifié, par application de la méthode différentielle de calcul du coefficient de diffusion défini par l'équation de Fick, que les variations de ce coefficient, dans le cas de la diffusion du saccharose dans l'eau, étaient pratiquement nulles en fonction du temps pour une cote donnée dans la cellule, tandis que pour un temps donné la variation avec la cote est excessivement faible. Ces résultats sont valables aussi bien pour des solutions diluées de saccharose que pour des solutions concentrées, tout au moins à condition que les différences de concentration entre les solutions diffusantes restent suffisamment faibles. Cette méthode fournit la valeur de D avec une précision de l'ordre de 0,5 % pour des concentrations instantanées pouvant descendre pour le saccharose à 0,002 7 g/cm^3 avec une cellule de 2,0 cm d'épaisseur.

Cette étude de la répartition de la valeur de D dans tout le champ diffusif est de la plus haute importance car elle permet de légitimer l'hypothèse que, si D varie au cours du temps dans un système diffusif donné et pour une cote fixée, il est permis d'en rechercher une des causes dans une modification de l'architecture de la particule diffusante.

3° La résolution théorique de certains problèmes de thermocinétique peut être facilitée par l'introduction de la notion de « source instantanée » de chaleur ; c'est en particulier le cas lorsqu'on recherche la loi mathématique correspondant aux courbes enregistrées par un microcalorimètre du modèle A. Tian modifié par E. Calvet, fonctionnant en balistique lors d'un choc ther-

mique. L'étude analogique du problème mathématique a été effectuée par diffusion verticale d'un corps dans un liquide en utilisant la notion de « source instantanée » de diffusion.

L'emploi d'un tel procédé nous a donné, pour un système unidimensionnel dont les conditions aux limites sont rigoureusement satisfaites, l'image optique d'un choc thermique simultanément pour toutes les valeurs de la coordonnée géométrique et de la coordonnée temps. Les interférogrammes tout à fait caractéristiques obtenus lors de choc de diffusion comprennent tout un groupe de courbes d'équiréfringence dont chacune présente un maximum; la mesure des coordonnées de ces maxima fournit une vérification expérimentale analogique du problème thermocinétique envisagé suivant la notion de « source instantanée » de chaleur. La précision de ces solutions physiques analogiques peut être plus grande que celle des solutions thermocinétiques expérimentales : c'est le cas lorsqu'on opère avec le saccharose dans l'eau.

En dehors de cette étude analogique, la notion de « source instantanée » de diffusion permet d'obtenir, par un dépouillement très facile de l'interférogramme, les coefficients de diffusion. La précision de la méthode est de l'ordre de 1 %; il est possible d'atteindre pour le saccharose les valeurs du coefficient de diffusion pour des concentrations d'environ 0,001 8 g/cm^3, nettement plus faibles que celles obtenues dans la méthode différentielle pour une cellule de même épaisseur. Quoique la méthode de la « source instantanée » de diffusion ne permette pas une étude systématique de tout le champ de diffusion, elle rend de grands services lorsqu'on désire d'une manière rapide et simple le coefficient de diffusion d'une substance.

Enfin, on peut opérer, s'il est nécessaire, sous forme de microméthode.

4° Il nous a été possible d'apporter quelques contributions à l'étude de la décomposition spontanée des solutions alumino-sodiques de concentration 4 N en soude totale et pour des RMC compris entre 1,35 et l'infini.

L'étude simple du vieillissement des solutions a mis en évidence une phase préliminaire d'évolution de ces solutions, phase précédant la précipitation; nous l'avons appelée phase de « mûrissement ». Ce mûrissement est très lent et entraîne une très faible modification de l'indice de réfraction de la solution, eu égard à la variation d'indice qui accompagne et suit le début de la précipitation. L'étude parallèle au microcalorimètre a montré que le début de l'effet thermique décelable coïncide avec la fin de ce stade de mûrissement.

Au voisinage de la température ordinaire le passage du RMC 1,40 $\pm$ 0,05 à un RMC supérieur marque l'étalement dans le temps du début du processus de précipitation.

Par étude des interférogrammes de diffusion et application de la loi de Stokes-Einstein, les rayons moyens apparents instantanés des particules ont été calculés : les solutions alumino-sodiques pour les teneurs en soude et les RMC précédemment spécifiés paraissent être des solutions vraies du début de leur préparation jusqu'à la fin de leur mûrissement. Le rayon des particules diffusantes est du même ordre de grandeur que celui que l'on peut calculer théoriquement à partir de la maille cristalline du trihydrate α établie aux rayons X : ce rayon est voisin de celui du motif élémentaire constitutif de la maille cristalline. Il ressort de l'étude systématique du champ de diffusion que du côté des RMC 1,40 les particules seraient initialement plus petites que du côté des RMC plus élevés et on en a recherché l'explication dans la possibilité d'existence de particules initiales peu hydratées.

En dehors de l'étude théorique pure de la diffusion nous avons cherché à montrer par quelques exemples le vaste champ de recherches qu'ouvrait l'emploi d'un réfractomètre enregistreur muni, plus particulièrement, d'un dispositif de Jamin, pour l'étude de la diffusion verticale dans les liquides. Cette méthode fournit de précieux renseignements pour des phénomènes aussi différents que le vieillissement ou la décomposition d'une solution alumino-sodique concentrée ou l'enregistrement d'une véritable image optique analogique d'un choc thermique. Ce moyen d'investigation du processus de diffusion s'est montré, dans certains cas, utilement complémentaire des études microcalorimétriques, ce qui permet encore d'envisager dès maintenant une nouvelle extension de ses possibilités.

BIBLIOGRAPHIE

[1] H. Svensson, *Acta Chem. Scand.*, 1951, **5**, 1410-1412.
[2] E. Calvet, *C. R.*, 1945, **220**, 597; *C. R.*, 1945, **221**, 403-405.
[3] E. Calvet et R. Chevalerias, *J. Chim. Phys.*, 1946, **43**, 37-53.
[4] E. Calvet, *J. Chim. Phys.*, 1948, **45**, 290-295.
[5] H. J. Antweiler, *Chemie-Ingenieur-Technik*, 1952, **5**, 284-288.
[6] E. Calvet et L. Nicolas, *C. R.*, 1949, **228**, 559-561.
[7] E. Calvet et H. Patin, Colloque sur la diffusion, Montpellier (juin 1955). Publications scientifiques et techniques du ministère de l'Air, N.T. 59.
[8] S. Tolansky Introduction to interferometry. Longmans, Green and Co. London 1955.
[9] H. Svensson, *Opt. acta*, 1954, **1**, 25-32; **2**, 90-93.
[10] E. Calvet, *Revue d'optique*, 1948, **27**, 245-248.
[11] H. Svensson, *Acta Chem. Scand.*, 1951, **5**, 72-84.
[12] H. Labhart et H. Staub, *Helv. Chem. Acta*, 1947, 1954-1964.
[13] E. Calvet, *J. Chim. Phys.*, 1947, **44**, 245-247.
[14] E. Calvet et H. Prat, Microcalorimétrie. Applications physico-chimiques et biologiques. Masson et Cie, Paris 1956.
[15] G. Laville, *C. R.*, 1955, **240**, 1060-1062; 1195-1197; 1956, **242**, 441-443.
[16] F. M. Camia, *C. R.*, 1957, **244**, 1163-1166.
[17] E. Calvet, F. M. Camia et M. Noel, *C. R.*, 1956, **242**, 2135-2137.
[18] H. S. Carslaw et J. C. Jaeger, Conduction of Heat in Solids, Oxford University Press 1950.
[19] L. R. Ingersoll, O. J. Zobell et A. C. Ingersoll, Heat Conduction. Mc Graw Hill Co. New York 1948.
[20] E. Calvet et H. Patin, *C. R.*, 1957, **244**, 1492-1494.
E. Calvet et H. Patin, XVI^{e} Congrès international de chimie pure et appliquée, Paris, juillet 1957 et *J. Chim. Phys.*, 1957, **54**, 910-913.
[21] F. M. Camia, *C. R.*, 1957, **244**, 2293-2295.
[22] J. Heyrovsky, *J. of the Chem. Soc.*, 1920, **142**.
[23] H. Bode, *Z. für Allgemeine Chemie*, 1952, **269**.
[24] G. Jander et A. Winkel, *Z. für anorg. und allg. Chemie*, 1931, **200**, 257-278.
[25] K. F. Jahr et A. Brechlin, *Z. für anorganische Chemie*, 1952, **270**, 257-272.
[26] P. Souchay, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **143**.
[27] R. Fricke, *Z. für Elektrochemie*, 1920, **26**, 129.
[28] H. D. Megaw, *Z. Krist.*, 1934, **A 87**, 185-204.

[29] A. Unmack, Second International Congress of Crystallography, Stockholm 1951. Inorganic Structure n° 8, section G.
[30] P. Boivinet, E. Calvet, A. Maillard, H. Thibon, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 1308-1312; 1951, **18**, 403-416.
[31] E. Calvet, H. Patin, H. Thibon, *J. Chim. Phys.*, 1958, **55**, 91-97.
[32] Bogolenov, *Legkié métally*, 1936, **22-25.**
[33] C. Rossi, E. Bianchi, A. Rossi, *J. Chim. Phys.*, 1958, **55**, 91-97.
[34] M. Gambino-Cibray, Thèse de Thermogénèse, Marseille 1959.
[35] H. J. Cantow, cité par H. Bode [23].

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION 7

PREMIÈRE PARTIE

Généralités 9
L'équation de la chaleur et l'équation de la diffusion 9
Méthodes expérimentales 11

DEUXIÈME PARTIE

Principe de la méthode utilisée. Technique et appareillage 13
La méthode de E. Calvet :
a) son principe 13
b) ses avantages 14
Principe de l'appareil interférentiel de Jamin 14
Description de l'appareil 15
L'enregistrement du tableau de franges 17
Cuves de diffusion 20
Thermostat 21
Dépouillement des interférogrammes 21
Influence des parois et remplissage de la cuve 22
Sensibilité de l'appareil 23

TROISIÈME PARTIE — PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. **Mesure et étude du coefficient de diffusion** 27
Calcul du coefficient de diffusion 27
Etude expérimentale 28
Résultats expérimentaux 31
Discussion 31
Conclusion 38

2. **Etude analogique d'un phénomène thermocinétique : la source instantanée de chaleur et son analogue la source instantanée de diffusion. Nouvelle méthode de mesure du coefficient de diffusion...** 39

A) *Généralités* 39

B) *Phénomène thermocinétique dû à une source instantanée de chaleur* 40

La méthode balistique en microcalorimétrie 40

Son étude expérimentale 41

La notion de source instantanée de chaleur et ses conséquences 42

Applications aux courbes microcalorimétriques obtenues par la méthode balistique 43

C) *L'analogue de la source instantanée de chaleur : la source instantanée de diffusion. Etude analogique* 44

Source instantanée de diffusion 44

Réalisation d'un choc de diffusion 45

Etude qualitative des interférogrammes enregistrés après un choc de diffusion 45

Etude quantitative 49

D) *Nouvelle méthode de mesure du coefficient de diffusion* 52

Remarque sur la première méthode 53

Avantages de la nouvelle méthode 54

Résultats numériques 54

Influence de divers facteurs : température, milieu fini, influence de la couche initiale saturée formée par la dissolution du cristal 55

Précision des mesures 57

Microméthode 58

E) *Conclusions* 58

3. **Etude de la décomposition spontanée des solutions alumino-sodiques** 59

Position du problème 59

Préparation des solutions alumino-sodiques 60

Remarques sur la conservation des solutions alumino-sodiques 61

A) *Etude simple du vieillissement d'une solution alumino-sodique.* 62

Etude qualitative :

a) Variation de la densité optique en fonction du temps.. 62

b) Apparition de raies d'équiréfringence 62

Etude quantitative : cinétique de l'évolution des solutions... 64

Conclusions 66

B) *Etude de la diffusion verticale des solutions alumino-sodiques*.. 66
Calcul du rayon moyen équivalent des particules diffusantes.. 67
Etude des interférogrammes de diffusion :
a) Description 68
b) Cinétique en fonction du temps pour différentes cotes dans la cellule de diffusion 71
Etude du rayon des particules 74
Conclusions 78

C) *Conclusion générale* 79

Quatrième partie

Conclusion 83

Bibliographie 87

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LES RECEPTEURS D'INFRAROUGE

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie d'Aix-Marseille,
Août 1959,
J. BLACHE.

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN - GAP
Dépot légal : 44 — 1960